



TITLE:

クリオリットの人工的製造法に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

入江, 辰雄

CITATION:

入江, 辰雄. クリオリットの人工的製造法に関する研究. 京都帝国大学, 1937, 工学博士

ISSUE DATE:

1937-07-05

URL:

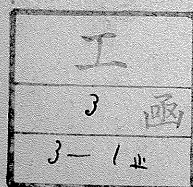
<https://doi.org/10.14989/108223>

RIGHT:

クリオリットの人工的 製造法に関する研究

昭和十一年二月

入 江 辰 雄



クリオリットの人工的
製造法に關する研究

昭和十一年二月

入 江 辰 雄

クリオリツトの人工的 製造法に関する研究

目 次

緒 論	1
第 1 章 總 説	3
第 1 節 海外に於けるクリオリツト 製造法研究の大要	3
第 2 節 余の製造法研究の大要	6
第 3 節 余の製造法の考察	9
第 4 節 分拆法の大要	13
第 2 章 珪弗化ナトリウムよりクリオ リツトの製造に関する研究	19
第 1 節 弗化ナトリウムの生成	19
第 1 項 珪弗化ナトリウム	19
第 2 項 珪弗化ナトリウムと炭酸 ソーダとの反応に依る弗 化ナトリウムの生成	23
第 3 項 抽出温度の影響	28
第 4 項 抽出水量の影響	35
第 5 項 抽出時間の影響	53
第 6 項 珪酸の影響	57
第 7 項 總 括	61
第 2 節 抽出液の精製	63
第 3 節 クリオリツトの生成	66

第 1 項	アルミン酸ソーダ法	56
a)	弗化ナトリウム溶液の濃度の クリオリツトの生成率並に組 成に及ぼす影響	59
b)	アルミン酸ソーダの濃度のク リオリツトの生成率並に組成 に及ぼす影響	75
c)	アルミン酸ソーダ添加量のク リオリツトの生成率並に組成 に及ぼす影響	78
d)	酸性炭酸ソーダ含有量のクリ オリツトの生成率並に組成に 及ぼす影響	90
e)	處理温度及び時間のクリオリ ツトの生成率並に組成に及ぼ す影響	96
第 2 項	硫酸アルミニウム法	99
a)	弗化ナトリウム溶液の濃度の クリオリツトの生成率並に組 成に及ぼす影響	100
b)	硫酸アルミニウムの濃度のク リオリツトの生成率並に組成 に及ぼす影響	105
c)	硫酸アルミニウムの添加量の クリオリツトの生成率並に組成 に及ぼす影響	108
d)	中性及び酸性炭酸ソーダの含 有量のクリオリツトの生成率 並に組成に及ぼす影響	113
e)	處理温度及び時間のクリオリ ツトの生成率並に組成に及ぼ す影響	117
第 3 項	總 括	120

第 3 章	螢石よりクリオリツトの製造に 関する研究	122
第 1 節	弗化ナトリウムの生成	122
第 1 項	弗化石灰の分解	122
a)	弗化石灰と芒硝との反応に依る 弗化ナトリウムの生成	122
b)	弗化石灰と芒硝及び木炭との反 応に依る弗化ナトリウムの生成	124
c)	弗化石灰と芒硝との反応に於け る珪酸の影響	129
d)	弗化石灰と芒硝及び木炭との反 応に於ける珪酸の影響	143
e)	弗化石灰と芒硝との反応に於け る炭酸石灰の影響	150
f)	弗化石灰と芒硝及び木炭との反 応に於ける炭酸石灰の影響	154
g)	弗化石灰と芒硝及び木炭との反 応に於ける珪酸及び炭酸石灰の 影響	164
h)	總括	165
第 2 項	抽出温度、水量及び時間の 弗化ナトリウムの生成率に 及ぼす影響	167
第 3 項	弗化石灰の分解機構	173
第 4 項	弗化ナトリウムの溶解度	196
第 5 項	螢石の分解	198
a)	粒子の大きさと組成との関係	198
b)	粒子の大きさと弗化ナトリウムの 生成率との関係	199

第 6 項	總 括	180
第 2 節	抽出液の精製	181
第 3 節	クリオリツトの生成	185
第 1 項	ソーダ塩含有量のクリオリ ツトの生成率並に組成に及 ぼす影響	186
a)	硫化ソーダ含有量のクリオリツ トの生成率並に組成に及ぼす影 響	186
b)	亜硫酸ソーダ含有量のクリオリ ツトの生成率並に組成に及ぼす 影響	192
c)	チオ硫酸ソーダ含有量のクリオ リツトの生成率並に組成に及ぼ す影響	195
d)	炭酸ソーダ含有量のクリオリツ トの生成率並に組成に及ぼす影 響	198
e)	芒硝含有量のクリオリツトの生 成率並に組成に及ぼす影響	201
第 2 項	希化ナトリウム溶液の濃度 のクリオリツトの生成率並 に組成に及ぼす影響	202
第 3 項	硫酸アルミニウムの濃度の クリオリツトの生成率並に 組成に及ぼす影響	210
第 4 項	硫酸アルミニウムの添加量 のクリオリツトの生成率並 に組成に及ぼす影響	212
第 5 項	處理温度のクリオリツトの 生成率並に組成に及ぼす影響	218
第 6 項	總 括	220

第 4 章	人 造 ク リ オ リ ッ ト の 性 状	212
第 1 節	天 然 ク リ オ リ ッ ト と 人 造 ク リ オ リ ッ ト と の 差 異	222
第 2 節	人 造 ク リ オ リ ッ ト の 加 熱 に 依 る 重 量 変 化	227
第 3 節	人 造 ク リ オ リ ッ ト の 加 熱 温 度 と 比 重	229
第 4 節	人 造 ク リ オ リ ッ ト の 乳 濁 剤 と し て の 價 値	241
.....		
第 5 章	ソ ー ダ 塩 の 回 收 及 び 副 生 物 の 利 用	243
第 1 節	炭 酸 ソ ー ダ の 回 收 及 び 珪 酸 の 利 用	243
第 2 節	芒 硝 の 回 收 及 び 硫 黄 の 利 用	245
結 論	247
文 献	巻末

緒 論

クリオリットは1811年 K.L. Gieseke 氏⁽¹⁾に依りて、Greenlandの西南 Ivigtut に廣大なる鉱床發見せられてより Greenland産天然クリオリットは一時世界の市場を左右せし事あり。其他 Vral の Miask に少量産出す。我國に於ては全く天産なく悉く之を輸入に倣てり。而して其年額約20—30萬圓に達せり。

されば之が天産なき需要國に在りてはクリオリットの人工的製造又は之が代用物の研究盛んに行はれるに至れり。

然るに我國に於ては余寡聞にして未だ人工的製造法の研究あるを聞かざるなり。然れども余の研究發表後二三之が研究並に製造行はれるに至りしは欣悻なり。

今日我國に於て其用途は主に琺瑯釉藥製造の原料又は乳白色硝子製造に使用さるゝに過ぎざるも近時勃興せる金属アルミニウムの製造工業に於て重要原料として其需要は激増するに至れり。斯る重要原料に對し輸入防止の方法を講じ自給自足の策を樹つるは極めて有意義の事なるべし。

加ふるに現時我國化学工業の發展と國産品獎勵の趨勢と相俟つて之が製造を要求する所となれり。

茲に於て余はクリオリットの人工的製造を企劃し其

研究の結果容易に純粹なるクリオリットを製造し得たるを以て之を發表し聊か化學工業上資する所ありたりと思惟す。

本研究に於ては其原料として我國過磷酸石灰肥料工場より多量に副生せらるゝ珪弗化ナトリウム及び朝鮮、滿洲及び支那等より豊富に産出せらるゝ螢石の二途より發足し有毒腐蝕性の弗化水素酸を使用する事なく之を適當に處理して純粹なるクリオリットを製造する新製造法を提示せり。而して一つは廢物に近き副産物の利用となり一つは天然資源の新なる利用法ともなるべし。

本書に於ては先づ海外に於けるクリオリットの製造法を記述し次で余が既に先年來研究せる製造法の大要を述べ之を考察し續いて本製造法に就て其詳細なる試験成績を記述し更に人造クリオリットの性狀をも論及せり。

第 1 章

總 説

第 1 節 海外に於けるクリオリット 製造法研究の概要

文献を通覧するに諸外國に在りては種々の濕式法又は乾式法に依りてクリオリット或はナトリウムを他の金屬にて置換せるもの、複塩⁽²⁾等の製造の研究あるも一般に弗化水素酸を使用してクリオリットを造るもの最も多し。而して實際に之を應用し得るや否やは別としても其製造法は特許となれるもの亦尠からず。

余の調査したる文献中主要なるもの、要項を列挙せば次の如し。

Humann & Teisler⁽³⁾氏はアルミナ、ソーダ及び弗化水素酸を分子比に混合せるものを處理してクリオリットを製造せり。

J. L. Eckelt⁽⁴⁾氏はアルミン酸ソーダに弗化水素酸を作用せしめてクリオリットを製造せり。

Heinrich Speckton⁽⁵⁾氏は鉄分を含有せるアルミニウム塩を使用して鉄分を含有せざるクリオリットを製造せり。

即ち 9 モルの弗化水素酸に 3 モルのアルカリ金屬の

塩化物と共に攪拌しつゝ之に1モルのアルミナを混じ水を加へて處理してアルカリ金属弗化物を得たり。H. St. Deville⁽⁶⁾氏は水酸化アルミニウム及び炭酸ソーダの混合物を弗化水素酸にて中和し之を蒸發してゼラチン狀のクリオリットを製造せり。

又氏は塩化アルミニウム或はソダウムクロ・アルミネートと弗化ナトリウムを熔融する事に依りてクリオリットを得たり。

The Societe' Anon d'Alum⁽⁷⁾は過剰の弗化水素酸に水酸化アルミニウムを溶解せしめ之に塩化ナトリウムを加へてクリオリットを製造せり。

弗化水素酸以外の方法としては Bergelius⁽⁸⁾氏の方法あり。即ち酸性弗化ナトリウムの溶液に水酸化アルミニウムを酸性を中和する迄添加してクリオリットを製造せり。

以上の方法と少しく趣きを異にするものに G. Loesekann 氏⁽⁹⁾の方法あり。

即ち螢石を硫酸カリ及び木炭と共に赤熱し之を水にて抽出し抽出液に芒硝を加へて弗化ナトリウムを析出せしむ。之に硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを製造せり。

此方法は珪酸の混入の恐れなきも始めの弗化カリを造る反應がどの程度まで行くかは問題であるとされてゐる。

尚茲に弗化ナトリウムの製造法の主要なるものゝ要項をも列挙せん。

W. Weldon 氏⁽¹⁰⁾ は弗化水素酸を苛性ソーダにて中和して弗化ナトリウムを製造せり。

E. P. Stevenson 氏⁽¹¹⁾ は珪弗化ナトリウムと炭酸ソーダとを熔融して弗化ナトリウムと珪酸を得たり。



H. Howard 氏⁽¹²⁾ は弗化水素ガス及びアンモニア溶液を硝酸ナトリウムの溶液中に加へ更に金属弗化物を加へて弗化ナトリウムを製造せり。

尚氏は弗化ナトリウムを結晶せしめ之に弗化アルミニウムを加へてクリオリットを製造し硝酸アンモンを母液より回収せり。

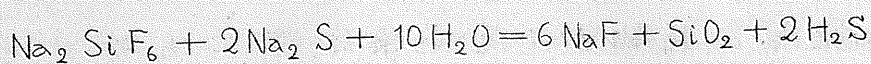
P. Hulin 氏⁽¹³⁾ は螢石及び硫酸アンモンを共にレトルトにて蒸溜し弗化アンモンの蒸氣を集めて之を食塩水中に導き弗化ナトリウムを結晶せしめ母液は蒸發して塩化アンモンを回収せり。

Bishop 氏⁽¹⁴⁾ は珪弗化ナトリウムと炭酸ソーダを苛性ソーダにて處理してゼラチン狀の珪酸を除去して弗化ナトリウムを製造せり。

Siegel 氏⁽¹⁵⁾ は珪弗化水素酸に塩化カリを作用せしめて珪弗化カリを生成せしめ之を炭酸カリにて處理して弗化カリを得たり。更に之を炭酸ソーダにて處理して弗化ナトリウムを製造せり。

(6)

Rickmann & Rappe 氏⁽¹⁶⁾ は珪弗化ナトリウム及び硫化ソーダを煮沸して弗化ナトリウムを製造せり。



Davy & J. Berzelius 氏⁽¹⁷⁾ 等は弗化水素酸に苛性ソーダを作用せしめて弗化ナトリウムを製造せり。

第2節 余の製造法研究の大要

弗化水素酸を使用してクリオリットを製造する方法は既に海外に於て研究せられ其製造法は特許となるもの亦尠からず。

偕て余の研究方針としては有毒腐蝕性の弗化水素酸を使用する事なく珪弗化ナトリウム及び螢石を適當に處理して弗化ナトリウムを中間生成物とし之にアルミニウム塩を作用せしめてクリオリットを製造する方法を採れり。

茲に本製造法の大要を記述せん。

第1法 珪弗化ナトリウムを原料とする製造法

珪弗化ナトリウムに適量の結晶炭酸ソーダを混和せしものを熔融乾涸し温湯にて抽出處理を施す時は弗化ナトリウムは酸性炭酸ソーダ、中性炭酸ソーダ及び珪酸の一部と共に溶液中に溶出す。

而して此の溶液を数時間放置する時は溶液中の珪酸

の大部分は沈澱し來たるを以て濾別して簡單に之を除去す。然るに猶少量の珪酸は液中に残留するを以て之に適量の稀塩酸を加へて此等をも殆ど完全に遊離沈澱せしめ之を除去す。

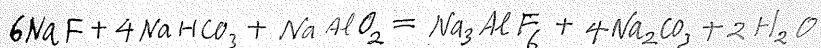
斯くして得たる溶液は弗化ナトリウム及び酸性、中性炭酸ソーダを含有するのみなり。

次に此溶液よりクリオリットを生成せしむるに當り次の2方法に就きて研究を進めたり。

1) アルミン酸ソーダにて處理する方法

此方法にて處理する場合は弗化ナトリウム溶液中に適量の酸性炭酸ソーダの存在を必要とするを以て其不足量を補ひ之にアルミン酸ソーダを液中の弗化ナトリウムに相當する計算量を添加してクリオリットを生成沈澱せしめ濾別洗條後乾燥して製品とす。

即ち



なる反應に基くものなり。

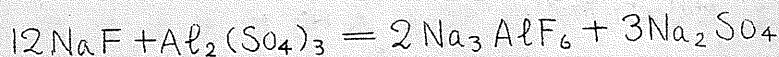
クリオリット沈澱後の濾液は炭酸ソーダを含有するを以て之を濃縮し結晶せしめて回収し再び初めの操作に使用す。

2) 硫酸アルミニウムにて處理する方法

此方法にて處理する場合は弗化ナトリウム溶液中に
必しも酸性炭酸ソータの存在を必要とせず。

單に液中の弗化ナトリウムの量に相當する計算量の
硫酸アルミニウムを添加してクリオリットを生成沈
澱せしめ濾別洗滌後乾燥して製品とす。

即ち



なる反應に基くものなり。

クリオリット沈澱後の濾液中には酸性、中性炭酸ソ
ータ及び芒硝を含有するを以て濃縮結晶せしめて此
等を回收す。

第2法 螢石を原料とする製造法

螢石の粉末に芒硝及び木炭を混和せしものを熔融し
放冷後該處理物を水又は溫湯にて抽出す。此抽出液
に空氣又は炭酸瓦斯を吹込む時は硫黃及び珪酸遊離
するを以て之を濾別して無色透明なる溶液を得たり。
而して此溶液に液中の弗化ナトリウムに相當する計
算量の硫酸アルミニウムを添加してクリオリットを
生成沈澱せしめ濾別洗滌後乾燥して製品となす方法
なり。

クリオリット沈澱後の濾液は多量の芒硝を含有する
を以て濃縮結晶せしめ之を回收す。

第3節 余の製造法の考察

既に前節に於て余のクリオリット製造法の大要を記述せり。

茲に此等製造法に就て考察せんとす。

第1法に就て

海外に於ては主として弗化水素酸を使用してクリオリットを製造せる事は既に記述せり。

而して珪弗化ナトリウムより弗化ナトリウムを製造せし文献はまゝあるも之より直接クリオリットを製造せし文献は見當らざるなり。

當時我國過燐酸石灰肥料工場に於ては多量の珪弗化ナトリウム副生し之が用途に困却し放棄せし有様なり。余は予ねてより之に留意し此粗悪なる珪弗化ナトリウムを原料としてクリオリットを製造せんと試みたり。

珪弗化ナトリウムは炭酸ソーダと熔融せば弗化ナトリウムと珪酸に分解し又結晶炭酸ソーダと熔融乾涸し水にて抽出するか又は炭酸ソーダの濃厚液と加熱せば弗化ナトリウム、酸性炭酸ソーダ及び珪酸に分解する化学反應に基き且つ Bergelius 氏が酸性弗化ナトリウムと水酸化アルミニウムとを作用せしめてクリオリットを製造し Eckelt 氏がアルミン酸ソーダと弗

化水素酸とを處理してクリオリットを製造せし事實にヒントを得て余は既に述べたる如きクリオリット新製造法を提示せり。

即ち本製造法の骨子とも云ふべきものは弗化ナトリウムと全時に生成する酸性炭酸ソーダの存在を利用してアルミン酸ソーダを作用せしめてクリオリットを生成沈澱せしむるにあり。

本法に依れば珪弗化ナトリウムの分解は殆ど完全なるも全時に生成する酸性炭酸ソーダの生成量はクリオリット生成の最良條件に比し僅かに不足せるを以て之を補足す。尚弗化ナトリウムと全時に多量の可溶性珪酸の溶出を伴ふを以て之を除去するを要す。之に對し余は簡單なる精製法を提示せり。

即ち適當なる抽出處理を施して得たる弗化ナトリウム溶液は之を單に數時間放置する事に依り即ち溶液中の酸性炭酸ソーダの作用を利用して其大部分を遊離沈澱せしめ之を除去し尚少量の残留珪酸は塩酸中和法に依りて其微量をも除去する事を得たり。

斯くの如く本精製法に依る時は單に珪酸の沈澱を促進せしむるのみならずアルミン酸ソーダ法に必要な酸性炭酸ソーダの量の増加を來たす利益を伴ふものなり。

斯くして精製せし弗化ナトリウム溶液にアルミン酸ソーダを添加してクリオリットを生成せしむるに當

其最良條件の下に於ては殆ど純粹なるクリオリット 89.5% の生成率を得たり。

クリオリット沈澱後の濾液は多量の炭酸ソーダを含有するを以て之を濃縮結晶せしめて簡単に回収し再び初めの操作に使用し得る利益あり。

而も副生する珪酸はケル状をなすを以て單に苛性ソーダ溶液と共に加熱する事に依り容易に水硝子を製し得たり。又シリカケルとしても用途あるを以て副生物をも有利に利用し得べし。

別法としてアルミン酸ソーダの代りに硫酸アルミニウムを使用する製造法をも考究せり。

即ち弗化ナトリウムの純粹なる溶液にあらずとも本法にて製造せる弗化ナトリウムに中性及び酸性炭酸ソーダの混在せる溶液に於ても直ちに純度高きクリオリットを製造し得る事を認めたり。

本法にては其の最良條件の下に於て 99.15% の生成率を得たり。

第 2 法に就て

嘗て G. Loesekann 氏は螢石を硫酸カリ及び木炭にて處理して弗化カリを造り之に芒硝を作用せしめて弗化ナトリウムを生成せしめ此弗化ナトリウムよりクリオリットを製造するに當り氏は液の精製の目的に對し弗化ナトリウムを結晶せしめて一旦之を分別し水

溶液となし硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを製造せり。

余の第2法は G. Losenkann 氏の方法と稍々類似するも既に大要に記述せし如き新製造法を提示せり。

即ち螢石を芒硝及び木炭にて處理して直接弗化ナトリウムを造り而も液の精製に對し結晶分別の容易ならざるにかんがみ種々考究せし結果クリオリットの生成を阻害する因子として弗化ナトリウム抽出液中の硫化ソーダの存在なる事を認めたるを以て結晶分別の代りに直接液に空氣又は炭酸瓦斯を吹込みて液を精製する方法を案出せり。

✓ 即ち硫化ソーダを空氣又は炭酸瓦斯の作用にて分解せしめ此存在を除去せり。

斯くの如く本精製法に依れば簡単に液の精製の目的達し得られ而も弗化ナトリウムと全時に液中に溶出せる少量の可溶性珪酸の殆ど全部をも遊離沈澱せしむるを以て容易に此等をも除去し得る利益を伴ふものなり。

斯くして直接此精製液に硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを生成沈澱せしめ得べく其最良條件の下に於ては純粹なるクリオリット 99.10% の生成率を得たり。

クリオリット沈澱後の滲液は多量の芒硝を含有するを以て簡単に回収せられ又炭酸瓦斯精製法に依る場

合は微細なる硫黄を副生するを以て其方面に用途あるべし。

斯くの如く余の新製造法は何れも比較的操作简单にして其間何等精緻なる作業なく而も経済的に珪酸を殆ど含有せざる純度高きクリオリットを製造し得る特長を有するものなり。

附 記

余の第1法は既に大日本人造肥料會社及び東洋人造肥料會社に於て工業化せられつゝあり。

第4節 分析法の大要

弗化物の弗素分定量法は從來重量法（弗化石灰として）瓦斯分析法（弗化珪素として）等普通に使用せられ又最近特種藥品を使用して容量分析法にて定量する方法等の報告あり。

瓦斯分析法は比較的操作简单なるも一致せる數値を得るは困難なり。

されば比較的長時間を要するも重量法に依る場合確實なれば本研究実験に於ては専ら重量法に依りて弗素分を定量せり。

珪弗化ナトリウム

熔融合剤を加へて熔融し温湯に溶解後之に炭酸アンモンを加へて鉄、アルミニウム及び珪酸等を沈澱せしめ尚微量の残留珪酸は亜鉛アンモニア溶液法にて除去し塩化石灰にて弗素を弗化石灰として沈澱せしめ醋酸処理法を経て之を定量す。

鉄、アルミニウム及び珪酸等の沈澱は塩酸に溶解後何れも通例の定量分拆法に従ひて比等を定量せり。ナトリウムは弗化水素酸及び硫酸に依る処理後通例の分拆法に従ひて塩化ナトリウムとして定量せり。尚硫酸根、塩酸根は何れも硫酸バリウム及び塩化銀として定量せり。

抽出液

珪弗化ナトリウムを結晶炭酸ソーダにて処理し抽出せし溶液中の弗素の定量は前述の場合と同様珪酸の除去後塩化石灰にて弗化石灰として沈澱せしめ醋酸処理法を経て之を定量す。

尚液中の中性及び酸性炭酸ソーダの量は何れも滴定法に依りて定量す。

即ちフェノールフタレーンを指示薬として $\frac{1}{10}$ N-塩酸溶液にて滴定す。

其完結矣に於て中性炭酸ソーダは酸性炭酸ソーダとなり居るが故に中性炭酸ソーダの量は使用せられたる塩酸溶液の2倍に相當す。

次にメチールオレンヂを加へ之を指示薬として更に $\frac{1}{10}$ N-塩酸溶液にて滴定し此處に消費せられたる塩酸溶液量より先の滴定に消費せられたる溶液量を引き去る時は供試液中の酸性炭酸ソーダの量に相當する塩酸溶液量なり。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10} \text{ N- 塩酸溶液 } 1^{\text{cc}} = 0.0053^{\text{g}} \text{ 中性炭酸ソーダ} \\ \frac{1}{10} \text{ N- 塩酸溶液 } 1^{\text{cc}} = 0.00839^{\text{g}} \text{ 酸性炭酸ソーダ} \end{array} \right.$$

螢石

少量の珪酸及び熔融合剤にて熔融し温湯に溶解後炭酸アンモンにて鉄、アルミニウム、珪酸及び石灰等を沈澱せしめ、尚微量の珪酸は垂鉛アンモニア溶液法にて除去し塩化石灰にて弗素を弗化石灰として沈澱せしめ醋酸處理法を経て之を定量す。

鉄、アルミニウム、珪酸及び石灰等の沈澱は塩酸に溶解後鉄、アルミニウム及珪酸は通例の分析法に従ひ、石灰は蔞酸石灰として沈澱せしめ酸化物に変形して之を定量す。

尚硫酸根は硫酸バリウムとして定量す。

抽出液

螢石を芒硝及び木炭にて處理し抽出せし液中の弗素分の定量法は前述の抽出液の場合と異り多量の芒硝を含有するを以て普通の方法の如く之に塩化石灰を

添加して弗化石灰を沈澱せしむる場合は炭酸石灰と全時に硫酸石灰をも沈澱するを以て醋酸處理法を施すも炭酸石灰は除去せらるゝも硫酸石灰は弗化石灰と共に残留す。

されば斯る抽出液中の弗素分を定量する方法として余は一部改良して次の如き方法を提示せり。

即ち先づ塩化石灰にて弗化石灰と共に硫酸石灰をも沈澱せしめ此等の沈澱を醋酸處理法を施して後秤量す。而して之を苛性ソーダ溶液と煮沸す。然る時は硫酸石灰は溶解するを以て濾別後之に過剰の塩酸を加へ塩化バリウムを添加して硫酸バリウムを沈澱せしめ之を秤量して硫酸石灰の量に換算し前記含量より差引き其差を以て弗化石灰の量とせり。

弗化ナトリウムと全時に液中に溶出せる芒硝は前記硫酸バリウムの量より換算せしものと醋酸處理中に少量溶解するを以て此液より前と全様にして塩化バリウムにて沈澱せしめたる量を芒硝に換算せし量との含量を以て芒硝の量とす。

尚液中の硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ等は何れも次度滴定法に依りて定量せり。

即ち硫化ソーダは供試液に $\frac{1}{10}$ N-次度溶液を加へ醋酸微酸性に於て澱粉を指示薬として $\frac{1}{10}$ N-チオ硫酸ソーダ溶液にて逆滴定せり。

此處に消費せられたる次度溶液量は試料中の總還元

性物質に相當す。故に全量中の亜硫酸ソーダ及びチオ硫酸ソーダの量に相當する沃度溶液量を求め之を差引き沃度溶液量を以て硫化ソーダの量とせり。

$$\frac{1}{10} N - I 1^{\circ} = 0.0039^g \text{ Na}_2\text{S}$$

亜硫酸ソーダは供試液に塩化バリウムを加へて炭酸バリウムと共に沈澱せしめ此沈澱に $\frac{1}{10} N$ - 沃度溶液を加へ濃塩酸を添加せし後 $\frac{1}{10} N$ - チオ硫酸ソーダ溶液にて逆滴定せり。

$$\frac{1}{10} N - I 1^{\circ} = 0.0063^g \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

チオ硫酸ソーダは供試液を加温し醋酸亜鉛溶液を加へて硫化物を總て分解せしめ濾別後塩化バリウムを加へて充分沈澱せしめ再び濾別後濾液を $\frac{1}{10} N$ - 沃度溶液を以て滴定せり。

此處に消費せられたる沃度溶液量はチオ硫酸ソーダに相當す。

$$\frac{1}{10} N - NI 1^{\circ} = 0.0158^g \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

炭酸ソーダは塩化バリウムにて沈澱せしめよく洗滌後 $\frac{1}{10} N$ - 塩酸溶液に溶解せしめ、メチールオレンジを指示薬として $\frac{1}{10} N$ - 苛性ソーダ溶液にて逆滴定せり。

此處に消費せられたる $\frac{1}{10} N$ - 塩酸溶液は試料中の炭酸ソーダ及び亜硫酸ソーダに相當するを以て全量中の亜硫酸ソーダの瓦数より計算に依りて亜硫酸ソーダに相當する $\frac{1}{10} N$ - 塩酸溶液量を算出し前記よりの

差を以て炭酸ソーダに相當する塩酸溶液量とせり。

$$\frac{1}{10} N-HCl \ 1^{cc} = 0.00538 Na_2CO_3$$

クリオリット

クリオリット中の弗素分の定量法は螢石の場合と全様弗化石灰として定量す。

アルミニウムは酸化アルミニウムとして、ナトリウムは通例の分拆法に従ひて塩化ナトリウムとして定量せり。

クリオリットの加熱減量は従來の文献中には只單に“dull red”に加熱すとあるのみにして甚だ漠然とせり。クリオリットは餘り強熱せば分解し成分の一部の揮発を伴ふを以て加熱許容の範圍を決定するを要す。余は之に對し $650^{\circ}C$ にて2時間加熱して其減量を求め之を百分率にて表はせり。

茲に $650^{\circ}C$ と定めしは本書第4章第2節を見れば自づから明かとなるべし。

斯くの如く本研究に於て適用せし分拆法は大体 G. Lung⁽¹⁸⁾, E. P. Treadwell⁽¹⁹⁾, W. W. Scott⁽²⁰⁾ 氏等の方法に基くも抽出液中の弗素分の定量法の一部を改良し更にクリオリットの加熱減量に對し、一定の加熱許容の範圍を限定し従來の加熱減量の漠然たる加熱溫度を明かにせり。

第 2 章

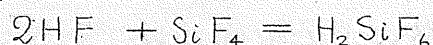
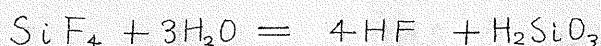
珪弗化ナトリウムよりクリオリツトの製造に関する研究

第 1 節 珪弗化ナトリウムの生成

第 1 項 珪弗化ナトリウム

本研究實驗に於ては過燐酸石灰肥料製造工場より副産物として多量に副生せらるゝ珪弗化ナトリウムを使用せり。

過燐酸肥料製造工場にては燐鑛石を硫酸にて分解す。普通燐鑛石は弗化物及び珪酸質物を含有せり。之を硫酸にて處理すれば四弗化珪素遊離の弗化水素酸、炭酸瓦斯及び水蒸気等の瓦斯体発生す。此等の瓦斯体を吸引機にて多数の障壁の設けある大なる室に導けば水蒸気は凝縮して四弗化珪素と反應す。



第 1 室にては上記の反應は充分ならざるを以て残余の瓦斯を第 2 室に導き冷水の雨に接觸せしめ更に四弗化珪素を吸収せしむ。

斯くして得たる液を压榨濾過機にて珪酸を分ち食塩水にて珪弗化ナトリウムの白色の沈澱を生成せしめ

之を洗滌乾燥せり。

本研究實驗に使用せる珪弗化ナトリウムは大日本人造肥料工場にて前記方法にて製出せられたるものにして全社の寄贈にかゝるものなり。

該試料の分析結果を示せば次の如し。

第 1 表

Na_2SiF_6	68.66%
SiO_2	21.26%
Fe_2O_3	0.08%
Al_2O_3	0.06%
NaCl	2.18%
Na_2SO_4	0.83%
H_2O	6.85%

珪弗化ナトリウムは六角形状の光沢ある結晶なるも其沈澱物は白色ゼラチン状を呈す。

珪弗化ナトリウムの比重は Stolla 氏⁽²¹⁾ に依れば

$$D^{17.5^\circ} = 2.7547$$

にして水に溶解し難く全氏に依れば

17.5°C 100^{part}の水に 0.75^{part} 溶解

100°C 100^{part}の水に 2.46^{part} 溶解

なり。

珪弗化ナトリウムは弗化ナトリウムの溶液に溶解する事なく (G. Truchot)⁽²²⁾ 又塩化ナトリウム含有する時

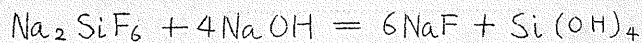
は其溶解度は極度に減少す。(F. Stolba)⁽²³⁾

珪弗化ナトリウムを加熱せば分解して四弗化珪素発生し弗化ナトリウム残留す。

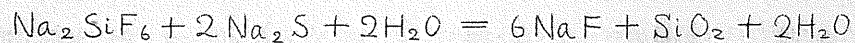
又硫酸と共に加熱せば珪弗化水素酸を生じ、硝酸及び塩酸にては珪弗化ナトリウムの一部分分解し塩化物、硝酸塩等を生成す。然れども此等の一部分は珪弗化水素酸にて分解せらる。即ち此反応は可逆反応を呈す。

珪弗化ナトリウムを珪酸と共に加熱せば珪酸ソーダ生成す。即ち此反応を利用して水硝子を製造せられし事あり。

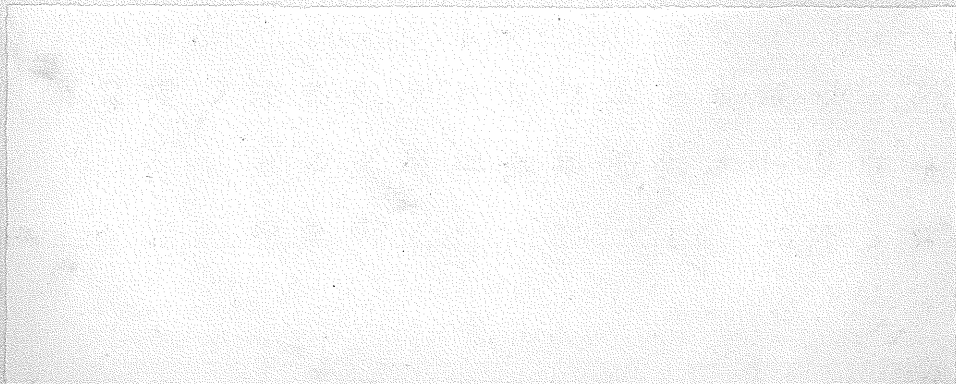
苛性ソーダ溶液と煮沸せば分解して弗化ナトリウムを生ず。(Schucht)⁽²⁴⁾



又硫化ソーダと煮沸するも同様弗化ナトリウムを生ず(Kohn)⁽²⁵⁾



炭酸ソーダと熔融せば容易に弗化ナトリウム生成す。(E. P. Stevenson)⁽²⁶⁾

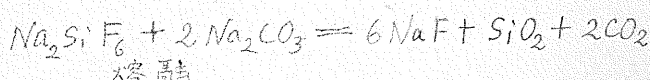


第1節 弗化ナトリウムの生成

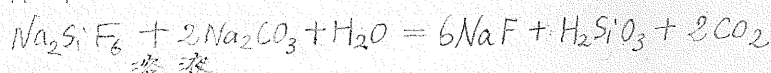
第2項 珪弗化ナトリウムと炭酸ソーダとの反応に依る弗化ナトリウムの生成

珪弗化ナトリウムと炭酸ソーダとの反応に依りて弗化ナトリウムの生成する事は既に文献に於て見る處にして

E. P. Stevenson に依れば



Treadwell に依れば



Goldschmieden に依れば



なる方程式に示さるゝ如くなれば理論上何れも1モルの珪弗化ナトリウムより6モルの弗化ナトリウムの生成する事となる。

本研究実験の當初に於て先づ珪弗化ナトリウムを結晶炭酸ソーダにて處理する場合珪弗化ナトリウムと炭酸ソーダとのモル比の変化に依りて弗化ナトリウムの生成量は如何なる影響を蒙るものなりやを明かにせんとす。

此に對し先づ使用する炭酸ソーダに就き比較試験のため結晶炭酸ソーダ及吐水炭酸ソーダを使用せり。

結晶炭酸ソーダ法

結晶炭酸ソーダにて珪弗化ナトリウムを處理する場合どの程度に分解進み従つてどの程度に反應生成物なる弗化ナトリウムが生成するやを明かにすべく次の実験を試みたり。

即ち試料中の珪弗化ナトリウム1モルに対し結晶炭酸ソーダ1, 2, 3, 4, 5モル比に混和せしものを夫々白金蒸発皿に採り靜に攪拌しつゝ、熔融する時は結晶水を先ひて遂に乾涸狀を呈す。之を更に 110°C の乾燥器中にて7時間保ち後夫々水 100, 150, 200 $^{\circ}\text{C}$ を加へて 90°C の溫浴上にて30分間攪拌しつゝ抽出せり。

而して濾別後得たる清澄なる溶液を約20時間放置して溶液中に溶出せる珪酸塩の大部分を遊離沈澱せしめ之を濾別除去し更に尚液中に残留せる少量の珪酸をも除去後溶液中の弗化ナトリウムの生成率を夫々求めたり。

但珪弗化ナトリウムの使用單位として2.2g (1.5g 珪弗化ナトリウムを含有)を採る。結晶炭酸ソーダは之に準ず。

第2表

モル比 $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3$	弗化ナトリウム生成率 (%)		
	抽出水量 100 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$
1:1	60.80	61.20	61.80
1:2	90.50	92.80	93.05
1:3	91.75	93.24	93.88
1:4	93.50	94.09	95.30
1:5	95.40	97.50	97.50

此等の実験成績を見るに何れも結晶炭酸ソーダのモル数の増加と共に弗化ナトリウムの生成率増加す。

而して結晶炭酸ソーダの全一モル数の場合に於ては何れも抽出水量の増加と共に其生成率増加す。

$\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ のモル比 1:5 に混和せしものを処理せし場合何れも弗化ナトリウムの生成率最も良好なり。

斯くの如く稍々多量の炭酸ソーダを要するは試料中珪弗化ナトリウム以外に珪酸を含有せるためにして炭酸ソーダの一部は珪酸との反應に消費せらるゝ結果なり。

然るに次に示す如き珪弗化ナトリウムの純粹なるものを使用し前と全標に處理して弗化ナトリウムの生成率を求めたるに次の如き結果を得たり。

試料 外国製珪弗化ナトリウム

Na	24.50%
Si	14.90%
F	60.60%

第 3 表

モル比 $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3$	弗化ナトリウム生成率% (水量 150cc)
1:3	95.50
1:4	97.50
1:5	98.20

斯くの如く弗化ナトリウムの生成率は前記の場合に

此し稍々増加せり。即ち珪酸の影響なる事明かなり。

斯くの如く本実験に依りても明かなる如く結晶炭酸ソーダにて処理する場合其適當なる状況の下に於ては珪弗化ナトリウム1モルに対し結晶炭酸ソーダ4モル以上を用ふれば略6モルの弗化ナトリウムの生成する事を認めたり。

尚抽出水量と弗化ナトリウムの生成率との関係及珪酸の存在の弗化ナトリウムの生成率に及ぼす影響に就きては後の項に於て詳述せん。

更に結晶炭酸ソーダ処理の場合は Goldschmiedem の方程式に依れば酸性炭酸ソーダの生成及珪酸の遊離沈澱を伴ふものなるが此等に関しては第3項以下にて詳述せん。

無水炭酸ソーダ法

結晶炭酸ソーダの場合と処理法全標なるも此場合は無水物を使用するを以て少量の水を添加するを要す。試料 22g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有) を採り珪弗化ナトリウム1モルに対し 1, 2, 3, 4, 5モル比に無水炭酸ソーダを混和し更に夫々に水 10, 20, 30^{cc} を加へて加熱し乾涸せし後 110^o にて 1 時間乾燥し水 150^{cc} を加へ前と全標 90^o の溫浴上にて 30 分間処理し珪酸の除去後溶液中の弗化ナトリウムの生成率を求めたり。此等の実験結果を示せば次の如し。

表 4

モル比	弗化ナトリウム生成率 (%)		
	最初炭酸ソーダに 添加せし水量 10 ^{cc}	20 ^{cc}	30 ^{cc}
$\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3$			
1 : 1	56.75	60.86	—
1 : 2	92.81	93.60	—
1 : 3	91.68	94.21	95.72
1 : 4	91.11	95.09	96.92
1 : 5	—	95.10	97.30

此等の実験成績を見るに水 10^{cc} を添加して処理せし場合に於て $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 3$ モル比以上になるに従ひて及んで弗化ナトリウムの生成率減少す。これは炭酸ソーダに対し初めの添加水量少量なるを以て少時にして乾涸状に達し従つて反應の進捗不充分に終る結果にして最初の添加水量の増加するに従ひて弗化ナトリウムの生成率増加せり。

即ち乾涸状に達するまでの時間の増加に依りて充分反應進捗するためなり。

而して $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 5$ モル比の混和物に水 30^{cc} を添加して処理せし場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なり。

然れども結晶炭酸ソーダの場合に比し其生成率稍々低きを以て以下本研究実験に於ては珪弗化ナトリウム 1 モルに対し結晶炭酸ソーダ 5 モル比に混和せし

ものを處理せり。

第3項 抽出温度の影響

既に前項に於て珪弗化ナトリウム1モルに対し結晶炭酸ソーダ5モル比に混和せしものを處理せし場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる事を認めたり。偕て結晶炭酸ソーダにて熔融乾涸せし處理物を水にて抽出するに當り其抽出温度に依りて弗化ナトリウムの生成率は尤なる影響を受くるのみならず全時に溶出する珪酸塩及中性、酸性炭酸ソーダの量も亦甚大なる影響を受く。

茲に此等の關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。試料2.2g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有)に対し1:5モル比に結晶炭酸ソーダ(11.4g)を混和せしものを前全樣熔融乾涸し水150, 200, 300^cを夫々加へて15, 30, 50, 70, 90^cの溫浴上に於て各々30分間抽出し溶液中の弗化ナトリウムの生成率珪酸の溶出率及其沈澱率並に中性酸性炭酸ソーダの量を夫々求めたり。

此等の實驗結果を示せば次の如し。

第 5 表

結晶
場合
たり。
水に
リウ
時に
甚大
たり。
モル
全様

抽出温度 (°C)	抽出時間 (min)	抽出水量 (c.c)	非化ナトリウム生成率 (%)
15	30	150	59.03
30	"	"	80.62
50	"	"	90.00
70	"	"	97.20
90	"	"	97.50 —
15	30	200	77.39
30	"	"	88.78
50	"	"	92.35
70	"	"	97.05
90	"	"	97.50 —
15	30	300	81.94
30	"	"	94.92
50	"	"	96.41
70	"	"	97.09
90	"	"	97.50 —

0, 70.
弗化
に中

第 6 表

温度 (°C)	水量 (c.c)	時間 (min)	珪酸溶出量		沈澱せし珪酸		液中残留の珪酸	
			g	溶出率(%)	g	沈澱率(%)	g	残留率(%)
15	150	30	ナシ	—	ナシ	—	ナシ	—
30	"	"	痕跡	—	"	—	痕跡	—
50	"	"	0.0205	2.16	0.0153	75.00	0.0052	25.00
70	"	"	0.1340	14.17	0.1255	93.62	0.0085	6.37
90	"	"	0.1638	17.24	0.1532	96.58	0.0056	3.42

備考:

沈澱珪酸とは酸性炭酸ソーダの作用にて含水珪酸として沈澱せしもの
にして之を灼熱して SiO_2 として秤量して示す。

液中残留珪酸とは含水珪酸として沈澱せずして珪酸ソーダとして存在

するもので測定上 SiO_2 として沈澱せしめ SiO_2 として秤量して示す。

珪酸溶出量とは抽出液中に溶出せし珪酸にして珪酸ソーダとして存在

するもので之を矢張り測定上 SiO_2 として秤量して示す。沈澱珪酸と残

留珪酸との含量に當る。

溶出率は溶出せし珪酸塩の量(SiO_2 として換算せし量)の全試料中の珪酸分の量(SiO_2 として換算せし量)に対する百分率なり。

沈澱率は沈澱せし含珪酸の量(SiO_2 としての量)の溶出珪酸の量(SiO_2 として換算せし量)に対する百分率なり。

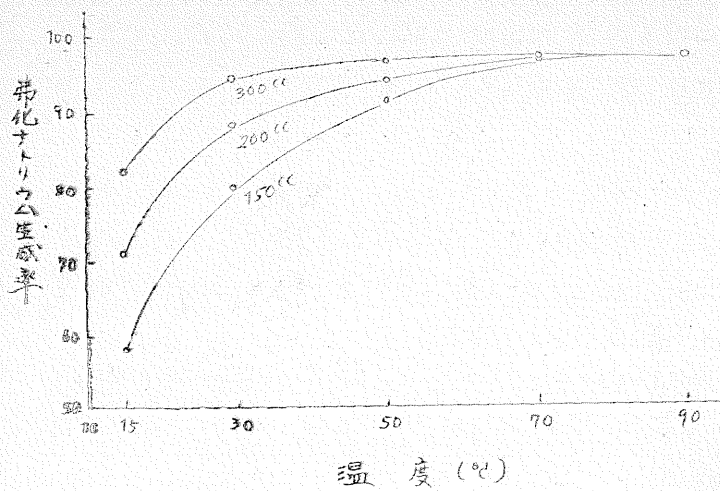
残留率は残留せし珪酸塩の量(SiO_2 として換算せし量)の溶出珪酸の量(SiO_2 として換算せし量)に対する百分率なり。

第 7 表

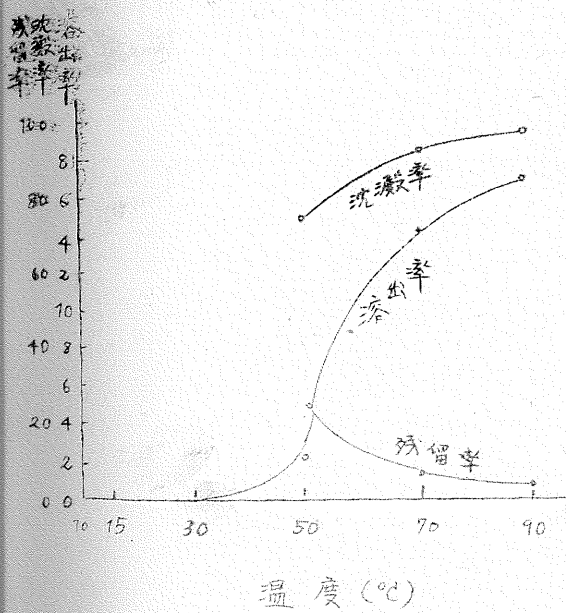
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	水量 (cc)	時間 (min)	中性炭酸ソーダ 含有量 (g)	酸性炭酸ソーダ 含有量 (g)
15	150	30	2.0352	0.7056
30	"	"	2.0160	0.8000
50	"	"	2.0039	0.9266
70	"	"	1.9928	0.9730
90	"	"	1.9928	1.0051
15	200	30	2.2050	0.5666
30	"	"	2.1336	0.7333
50	"	"	2.0580	0.9666
70	"	"	1.9070	1.1317
90	"	"	1.8404	1.2640
15	300	30	2.3620	0.4704
30	"	"	2.2260	0.7000
50	"	"	1.9847	1.0584
70	"	"	1.7950	1.3818
90	"	"	1.6921	1.6333

備考:

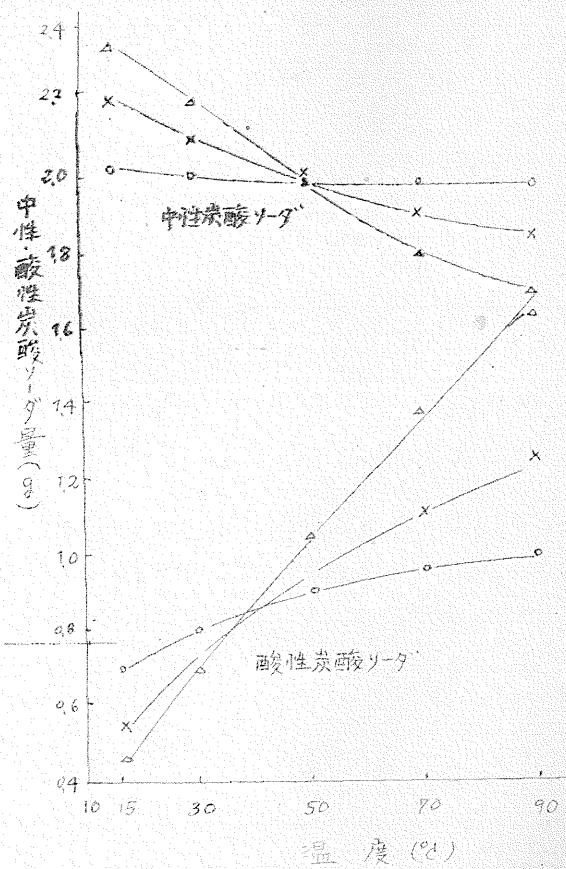
中性及酸性炭酸ソーダの量は百分率で示すは適切でなきため
実数(g)で示せり。



第 1 図



第 2 図



第 3 図

此等。実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は全一抽出水量の場合は何れも抽出温度の上昇すると共に其生成率は増加す。

而して全一温度に於ては抽出水量の増加と共に其生成率は増加せり。

然れども抽出温度 70°C 以上に於ては何れも殆ど其生成率に差異なし。

即ち弗化ナトリウムの生成率の抽出温度の上昇と共に増加するは反應の進捗並に反應生成物の溶液中に溶出する溶解速度促進せらるゝためなり。

尚弗化ナトリウムの生成率と抽出水量との関係は後の項に於て詳述せん。

珪酸

抽出温度 $15, 30^{\circ}\text{C}$ の如き比較的低温の場合に於ては抽出液中に珪酸塩の溶出する事殆どなきも 30°C 以上になるに及び漸次其量増加す。而して数時間放置する事に依りて珪酸は遊離沈澱するに至る。此珪酸の沈澱率は温度の上昇と共に増加す。之に及し溶液中に珪酸ソーダとして残留する珪酸の残留率は温度の上昇するに従ひて漸次減少せり。

即ち低温の場合は可溶性珪酸塩の溶出殆どなきも温度の上昇するに従ひて可溶性珪酸塩の生成増加し溶液中に此等の含有量増加するに至る。即ち珪酸ソー

何
。の比較的濃厚液を生ずるを以て液中に反応附随物
として生成せし酸性炭酸ソーダの作用を受けて分解
し含水珪酸を沈澱するに至る。

生
尚液中の可溶性珪酸塩の含水珪酸として遊離沈澱す
る量は液の濃度、中性、酸性炭酸ソーダの含有量等に依
りて左右せらるゝものなり。此等に関してはお千
項に於て詳述せん。

共 中性 酸性炭酸ソーダ

に 中性炭酸ソーダの量は何れも抽出温度の上昇するに
従ひて減少するも酸性炭酸ソーダの量は之に反し温
度の上昇と共に増加す。

後 即ち中性炭酸ソーダの量の抽出温度の上昇するに従
ひて減少するは弗化ナトリウムの生成率の増加及珪
酸塩の溶出量の増加即ち可溶性珪酸塩の生成に消費
せらるゝ量の増加する結果なり。

抽 之に反し酸性炭酸ソーダは弗化ナトリウムの生成に
に 附随せる反応生成物なるを以て温度の上昇と共に弗
化ナトリウムの生成率増加するを以て其生成率も亦
上 増加す。

温 又表を見れば明かなる如く一般に溶液中に中性炭酸
溶 ソーダの量弗化ナトリウムの生成率に比し多量なる
一 は結晶炭酸ソーダ法に於ては珪弗化ナトリウムより
弗化ナトリウムの生成に必要な炭酸ソーダの量以
上に多く使用せしためにして而も珪酸塩の酸性炭酸

ソーダに依りて含水珪酸を遊離沈澱せしめらるゝ結果又底に附隨して一部中性炭酸ソーダの生成するものなり。

諸君以上の実験結果より考察するに既に実験成績よりも明かな如く適當なる状況の下に於ては1モルの珪弗化ナトリウムより略6モルの弗化ナトリウムが生成する事は認めたり。

然れども全時に生成すべき酸性炭酸ソーダの量は少なく中性炭酸ソーダの量は稍々多量に存在す。

珪弗化ナトリウムを結晶炭酸ソーダにて處理し乾燥するに際し本実験に於ては珪弗化ナトリウム1モルに対し5モルの結晶炭酸ソーダを使用せる故弗化ナトリウムの生成に必要な量以上に存在す。されば其内2モルの炭酸ソーダは未反応として残り3モル又酸性炭酸ソーダが生成する事になる。然るに此乾燥物を更に110℃にて乾燥するが此際生成してゐた酸性炭酸ソーダは漸次分解し中性炭酸ソーダに変化するに至る。モ以て3モルの酸性炭酸ソーダより更に減少するに至る。

斯くの如き結果として Goldschmidt 氏の式に比し酸性炭酸ソーダの量少なく中性炭酸ソーダの量稍々多量に存在す。

試料中の珪酸分を見るに結晶炭酸ソーダにて處理し乾燥せし場合は珪酸ソーダを凝膠珪酸に於て居り之

を水にて抽出せば凝膠珪酸は溶出する炭酸ソーダに依りて珪酸ソーダとふりて共に溶出す。又假に可

溶性珪酸が存在するも炭酸ソーダに依りて凝膠珪酸とふり更に溶解して珪酸ソーダとふりに至る。

此等液中の珪酸ソーダは適當なる状況の下に處理せし場合は弗化ナトリウムの生成反應に附隨して生成せし酸性炭酸ソーダのために分解せられ数時間の後に含水珪酸として遊離沈澱するに至る。

此際液中の酸性炭酸ソーダの一部は消費せらる。

此向の關係はオイ項の實驗を見れば明かとする。

之を要するに抽出液中に於ては酸性炭酸ソーダの量少く未反應の炭酸ソーダ及酸性炭酸ソーダの分解に依り炭酸ソーダ等も含有するに至る。

第4項 抽出水量の影響

結晶炭酸ソーダ處理物を水にて抽出するに際し其抽出温度と弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量との關係に就きては既に前項に於て詳述せり。

然るに抽出温度と水量とは互に密接なる相互關係あるを以て茲に抽出水量と此等との關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。

試料 2.2g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有) に対し 1:5 モル比に結晶炭酸ソーダ (11.4g) を混和せしものを既に述べたる方法に従ひて處理し抽出するに際し水 50~400cc の夫々を加へ 90° の溫浴上に於て 30 分間抽出處理を

施し液中の弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量を夫々求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 8 表

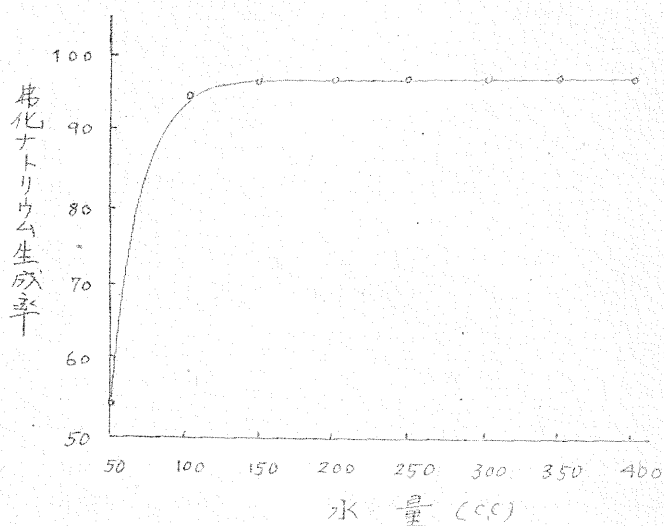
抽出温度 (°)	抽出水量 (c.c)	抽出時間 (min)	弗化ナトリウム生成率 (%)
90	50	30	54.40
"	100	"	95.42
"	150	"	97.50
"	200	"	97.50
"	250	"	97.50
"	300	"	97.50
"	350	"	97.50
"	400	"	97.50

第 9 表

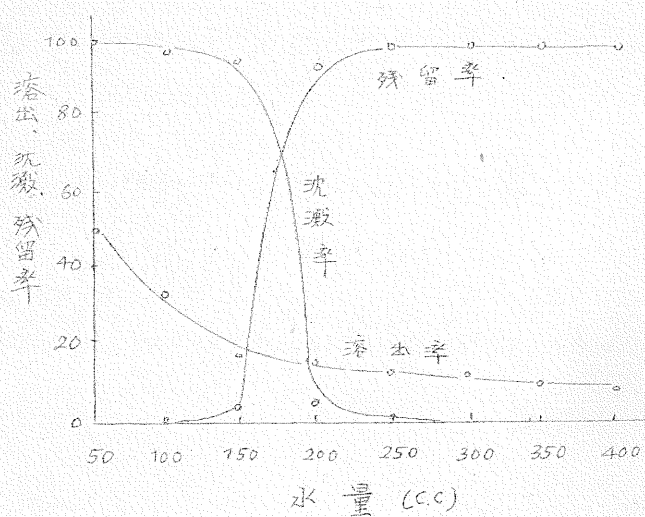
水量 (c.c)	温度 (°)	時間 (min)	珪酸溶出量		沈澱せし珪酸		液中残留せし珪酸	
			g	溶出率(%)	g	沈澱率(%)	g	残留率(%)
50	90	30	0.4724	49.74	0.4724	100.00	+	—
100	"	"	0.3215	32.84	0.3164	98.23	0.0051	1.61
150	"	"	0.1638	17.24	0.1582	96.58	0.0056	3.42
200	"	"	0.1519	15.99	0.0065	4.25	0.1454	95.74
250	"	"	0.1404	14.78	+	—	0.1404	100.00
300	"	"	0.1215	12.80	"	—	0.1215	"
350	"	"	0.1096	11.54	"	—	0.1096	"
400	"	"	0.0947	9.97	"	—	0.0947	"

第 10 表

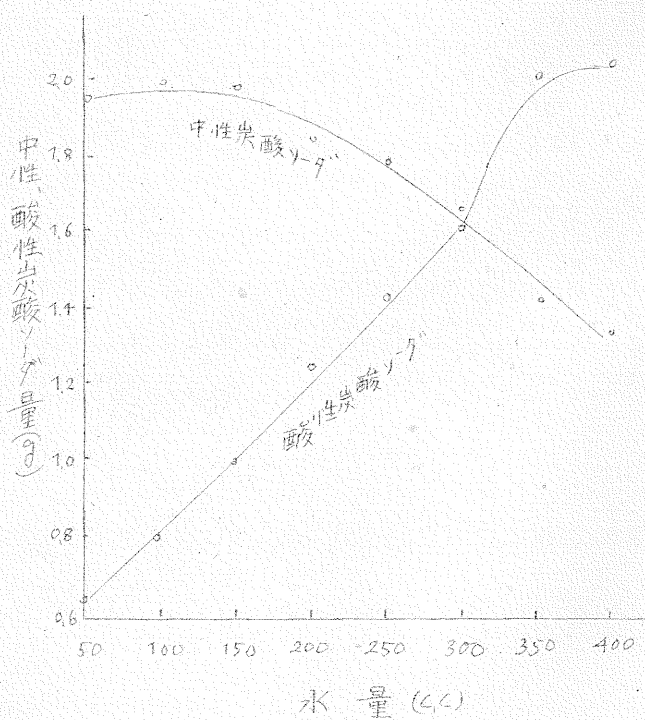
水 量 (cc)	温 度 (°C)	時 間 (min)	中性炭酸ソーダ 含有量(g)	酸性炭酸ソーダ 含有量(g)
50	90	30	1.9616	0.6384
100	"	"	2.0511	0.8064
150	"	"	1.9928	1.0051
200	"	"	1.8404	1.2640
250	"	"	1.8110	1.4666
300	"	"	1.6921	1.6333
350	"	"	1.4396	2.0450
400	"	"	1.3776	2.0600



第 4 図



第 5 图



第 6 图

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は一般に抽出水量の増加と共に増す。

水量 50°C の場合は其生成率僅かに 54.40% に過ぎざるも 100°C になるに及び一躍 95.42% に達せり。更に

150°C になるに及び尚僅かに増加し 97.50% に達す。

而して其れ以上水量増加するも最早や其生成率は増加せず。

即ち弗化ナトリウムの溶解度は低く而も温度上昇するも其溶解度は増大せず。然るに中性、酸性炭酸ソーダは何れもよく溶解し而も温度の上昇するに従ひて其溶解度は増加するものなり。

されば此等の存在に依りて弗化ナトリウムの溶解度は更に減退す。

此等のために生成せし弗化ナトリウムの量に相當する水量より更に多量の水を要すべく水量少き場合の弗化ナトリウムの生成率の低きは此等に基づ因するものと見做さる。殊に低温の場合に於て遙かに多量の水を要するは之がためなり。

珪酸

抽出水量増加するに従ひて液中に溶出する珪酸塩の量は減少せり。即ち珪酸の溶出率は減少す。

而して液を数時間放置する事に依りて遊離沈澱する

含水珪酸の量は抽出水量の最も少き場合即ち 50^{cc} の場合最も多く殆ど完全に沈澱し沈澱率は 100% を示すに至る。而して其れより水量の増加するに従ひて其量減少し 250^{cc} 以上になるに及び最早や珪酸の遊離沈澱するを見ず。

又溶液中に珪酸ソーダとして残留する珪酸は 150^{cc} までは僅少なると 150^{cc} より 200^{cc} になるに及び其量急激に増加す。然るに其以上になるに従ひ漸次減少せり。之を残留率より見れば 150^{cc} までは僅少なると 150^{cc} より 200^{cc} になるに及び其残留率は急激に増加す。而して其れ以上水量の増加するに従ひて漸次増加し 250^{cc} 以上に於ては珪酸の残留率は 100% を示し全く遊離沈澱せざるに至る。

斯くの如く抽出水量の少き場合に於て沈澱する珪酸の量の多きは即ち水量少き場合は珪酸ソーダの溶出量多く之れがため比較的濃厚溶液となりざるが故に液中の酸性炭酸ソーダの作用を受けて含水珪酸が遊離沈澱し易くなる結果なり。

然るに水量の増加と共に可溶性珪酸塩の溶出量減少し之れが稀薄溶液を形成するたためとて酸性炭酸ソーダの含有量増加するも含水珪酸を遊離し難くなり遂には全く沈澱せずして液中に含有せらるゝに至る。

珪酸ソーダの比較的濃厚なる溶液の場合は酸性炭酸ソーダの作用に依りて容易に含水珪酸遊離沈澱する

も少しく溶液稀薄になれば直ちに沈澱する事なく数時間の後に漸次沈澱し而も其量は少量となる。

更に溶液稀薄になれば如何に酸性炭酸ソーダ存在するも最早や珪酸は遊離沈澱する事なし。

此等に関しては既に T. Bergmann, J. N. von Fuchs, J. M. Ordway 氏等の文献に於て見る處なり。

然れども此等の場合は珪酸ソーダ溶液に就て行はれしものにして本研究実験の場合の如く珪酸ソーダ以外に中性、酸性炭酸ソーダ及弗化ナトリウム等の他の塩類を含有する場合此等の含有量並に液の濃度に依りて含水珪酸の遊離沈澱する割合は如何なる影響を蒙るものなりやを明かにすべく次の実験を試みたり。

試料液は實際に珪弗化ナトリウムを結晶炭酸ソーダにて処理し 50, 150, 200^{cc} の水にて抽出せし溶液と略全一の弗化ナトリウム、珪酸ソーダ、中性及酸性炭酸ソーダを含有するものを調製し而して各々の場合に於て中性、酸性炭酸ソーダの含有量を変化せしめ遊離沈澱する珪酸の量を求めたり。先づ珪酸ソーダ溶液としては純珪酸ソーダを水に溶解し 100^{cc} 中に SiO_2 として 0.8646g を含有するものを調製し之を使用せり。

- 1) 本研究実験の抽出水量 50^{cc} の濃度に相當する場合

前記珪酸ソーダ溶液 50^{cc} (0.4323g SiO₂含有) を採り之に希化ナトリウム 1.0g を溶解すれば 50^{cc} の水にて結晶炭酸ソーダ処理物を抽出せし場合の溶液と略公算のものとなる。此溶液に中性及酸性炭酸ソーダを夫々次表の如く溶解せしめ 90^{°C} の温浴上にて 30 分間処理し 20 時間放置の後沈澱せし珪酸の量を測定せり。

(液中 SiO₂ とし = 0.4323g 含有)

実験 番号	中性炭酸ソーダ 含有量 (g)	酸性炭酸ソーダ 含有量 (g)	沈澱せし珪酸	
			(g)	沈澱率 (%)
1	—	0.65	0.3944	91.23
2	2.00	"	0.3768	87.16
3	4.00	"	0.3320	76.79
4	6.00	"	0.2926	67.68
5	—	1.00	0.4290	99.23
6	1.00	"	0.4262	98.60
7	2.00	"	0.4158	96.18
8	4.00	"	0.3830	88.60
9	6.00	"	0.3434	79.90
10	—	2.00	0.4323	100.00
11	0.50	"	0.4322	99.99
12	1.00	"	0.4320	99.94
13	2.00	"	0.4301	* 99.50
14	4.00	"	0.4196	97.06
15	6.00	"	0.3794	87.76

上記の表を見れば明かなる如く一般に酸性炭酸ソーダの全一量の場合は中性炭酸ソーダの含有量の増加するに従ひて珪酸の沈澱率は減少す。又中性炭酸ソーダの全一含有量の場合は酸性炭酸ソーダの含有量の増加と共に珪酸の沈澱率は増加せり。

斯くの如く比較的珪酸ソーダの濃厚液に於ては酸性炭酸ソーダの作用に依りてよく含水珪酸の遊離沈澱するを見る。

實際の實驗に於て珪華化ナトリウム(試料22g)を結晶炭酸ソーダにて處理し50°Cの水にて90°Cにて30分間抽出處理せし場合20時間の後に於ては0.47gの珪酸遊離沈澱せり。(オ9表) 而して液中には弗化ナトリウム1.0g 中性炭酸ソーダ1.96g 酸性炭酸ソーダ0.63gを含有する液が得られたり。(オ10表)

0.47gの珪酸が沈澱するためには理論上1.31gの酸性炭酸ソーダを要す。然るに珪酸遊離後の液中には尚0.63g含有するを以て初めは少くとも1.94g以上酸性炭酸ソーダが含有されてゐた事になる。又0.47gの珪酸の沈澱に依りて理論上1.65gの中性炭酸ソーダが生成する。然るに液中には1.96g含有するを以て初めは0.31g中性炭酸ソーダ存在せし事となる。

此等の状況のものを上記實驗成績より求めれば實驗番号10, 11に相當するものなる事を知る。

(44)

即ち此等の状況の下に於ては殆ど完全に珪酸は遊離沈澱するを見る。オ9表の場合とよく一致せり。

尚上記実験の場合に於て珪酸遊離後の液中の中性及酸性炭酸ソーダの含有量に就き二三求めたり。

実験番号	中性炭酸ソーダ含有量(g)	酸性炭酸ソーダ含有量(g)
6	2.6560	0.0450
10	1.6801	0.6685
11	2.1796	0.6690
12	2.6790	0.6694

此を前表の其れと比較すれば何れも珪酸の遊離後に於ては中性炭酸ソーダの含有量増加し反対に酸性炭酸ソーダの含有量は減少せり。

実験番号10,11の場合に於て珪酸遊離後の中性、酸性炭酸ソーダ含有量とオ9表の場合の夫々の含有量とを比すればよく類似せる状況にある事を知る。

即ち既に記述せし如く液中の珪酸ソーダは酸性炭酸ソーダの作用に依りて含水珪酸を遊離沈澱し全時に中性炭酸ソーダの生成する事も明かとなるべし。

II) 本研究実験の抽出水量 150^{cc} の濃度に相當する場合

前記珪酸ソーダ溶液 20^{cc} (0.1729 g SiO₂ 含有) を採り之を水にて 150^{cc} に稀釋し之に弗化ナトリウム 1.90 g を

溶解せば150℃の水にて結晶炭酸ソーダ處理物を抽出せし場合の溶液と略全標のものととなる。此溶液に中性及酸性炭酸ソーダを大々次表の如く溶解せしめ前全標90℃の温浴上にて30分間處理し20時間放置の後沈澱せし珪酸の量を求めたり。

(液中 $\text{SiO}_2 = 0.17299$ 含有)

実験 番号	中性炭酸ソーダ 含有量 (g)	酸性炭酸ソーダ 含有量 (g)	沈澱せし珪酸	
			(g)	沈澱率 (%)
16	—	0.65	溶液僅かに濁るのみ	
17	2.00	"	"	
18	4.00	"	"	
19	—	1.00	0.1317	76.20
20	1.00	"	0.1310	75.80
21	2.00	"	0.1280	74.64
22	4.00	"	0.0988	57.20
23	—	1.50	0.1703	98.50
24	0.50	"	0.1691	97.81
25	1.00	"	0.1677	97.03
26	1.50	"	0.1670	96.62
27	2.00	"	0.1618	93.60
28	4.00	"	0.1235	71.42
29	—	2.00	0.1728	99.94
30	0.50	"	0.1715	99.22
31	1.00	"	0.1699	98.20
32	1.50	"	0.1675	96.85
33	2.00	"	0.1646	95.20
34	4.00	"	0.1328	76.81
35	—	3.00	0.1729	99.99

上記実験成績を見れば明かなる如く前の場合に比し液の濃度稍々稀薄になれば全一中性炭酸ソーダを含有するも稍々珪酸の沈澱率は減少せり。

然れども此場合に於ても前公標酸性炭酸ソーダの全一量の場合は中性炭酸ソーダの含有量の増加に従ひて珪酸の沈澱率減少し、中性炭酸ソーダの全一含有量の場合は酸性炭酸ソーダの含有量の増加と共に珪酸の沈澱率は増加す。

酸性炭酸ソーダ 0.65g 含有の場合は20時間後に於ても溶液僅に濁るのみにして珪酸は沈澱せず。

珪弗化ナトリウム(試料2.2g)を結晶炭酸ソーダにて處理し150^{cc}の水にて90°Cにて30分間處理せば20時間後に於ては0.158gの珪酸沈澱し(オ9表) 弗化ナトリウム 1.9g 中性炭酸ソーダ 1.99g 酸性炭酸ソーダ 7.00gを含む溶液を得たり。(オ10表)

0.158gの珪酸が沈澱するためには理論上0.442gの酸性炭酸ソーダを要す。然るに珪酸沈澱後の液中には尚1.00g含有せる故初めは少くとも1.442g以上含有してゐた事になる。又0.158gの珪酸の沈澱に依りて0.558gの中性炭酸ソーダが生成する。然るに珪酸沈澱後の液中には1.99g含有するを以て初めは1.44g含有せし事となる。

此等の状況のものを上記実験成績より求めれば実験番号26に略相當する事を知る。即ち此状況の下に

ありては珪酸の沈澱率は 96.6% を示し才 9 表の場合とよく一致せり。

尚上記実験に於て珪酸沈澱後の液中の中性及酸性炭酸ソーダの含有量に就き二三求めたり。

実験 番号	中性炭酸ソーダ 含有量 (g)	酸性炭酸ソーダ 含有量 (g)
20	1.4688	0.6280
24	1.0998	1.0026
25	1.5985	1.0162
26	2.0960	1.0200
30	1.1089	1.4996
31	1.6054	1.5083

斯くの如く珪酸遊離後の液中には中性炭酸ソーダの含有量増加し反対に酸性炭酸ソーダの含有量は減少せり。

実験番号 26 の場合を見るに珪酸沈澱後の液中の中性及酸性炭酸ソーダの含有量は才 9 表の場合の其れとよく類似するを見る。

Ⅲ) 本研究実験の抽出水量 250^{cc} の 濃度に相當する場合

前二者の場合より更に液の濃度が稀薄なる場合に就きて明かにせんとす。

前記珪酸ソーダ溶液 20^{cc} (0.1729g SiO₂ 含有) を採り之を水にて 250^{cc} に稀釋し之に弗化ナトリウム 19g を溶解せ

は 250^{cc} の水にて結晶炭酸處理物を抽出せし溶液と略全様のものとなる。之に中性炭酸ソーダ及酸性炭酸ソーダを次表の如く夫々溶解せしめて前全様 90^{cc} の湯浴上にて 30 分間處理し 20 時間の後珪酸の沈澱を求めたり。

実験 番号	中性炭酸ソーダ 含有量 (g)	酸性炭酸ソーダ 含有量 (g)	沈澱せし珪酸
36	—	0.65	ナシ
37	2.00	"	"
38	—	1.00	ナシ
39	1.00	"	"
40	2.00	"	"
41	—	2.00	ナシ
42	1.00	"	"
43	2.00	"	微濁
44	4.00	"	"
45	—	3.00	微濁

斯くの如く液の濃度稀薄なる時は 20 時間の後に於ては何れも珪酸の沈澱する事なく僅に酸性炭酸ソーダの含有量 2.0g 以上に於て微濁するのみなり。

即ち表 9 表の場合の如く抽出水量 250^{cc} の場合に於ては全く珪酸の沈澱なく上記実験結果とよく一致するを見る。

以上の実験成績より明かなる如く含水珪酸として遊

離沈澱する量は全時に液中に含有せらるゝ中性炭酸ソーダ及酸性炭酸ソーダの量に依りて左右せらるゝのみならず液の濃度に依りても亦甚大なる影響を受けるものなり。

然れども上記の實驗に依りても明かなる如く實際に於て珪弗化ナトリウム(試料2.2g)を結晶炭酸ソーダにて處理し抽出水量150ccまでの水量にて90℃にて30分以上處理せし場合全時に抽出含有せらるゝ中性炭酸ソーダ及酸性炭酸ソーダの含有量の範囲内に於ては殆ど大部分の珪酸は遊離沈澱するものなり。

備考

150ccの場合は尚少量の珪酸分を液中に含有するも又は塩酸に依る液の精製法に依りて液中の珪酸の痕跡まで除去し得らるゝものなり。

(オ2節液の精製法参照)

中性、酸性炭酸ソーダ

中性炭酸ソーダの量は抽出水量の増加するに従ひて減少するも酸性炭酸ソーダは之に反し増加す。

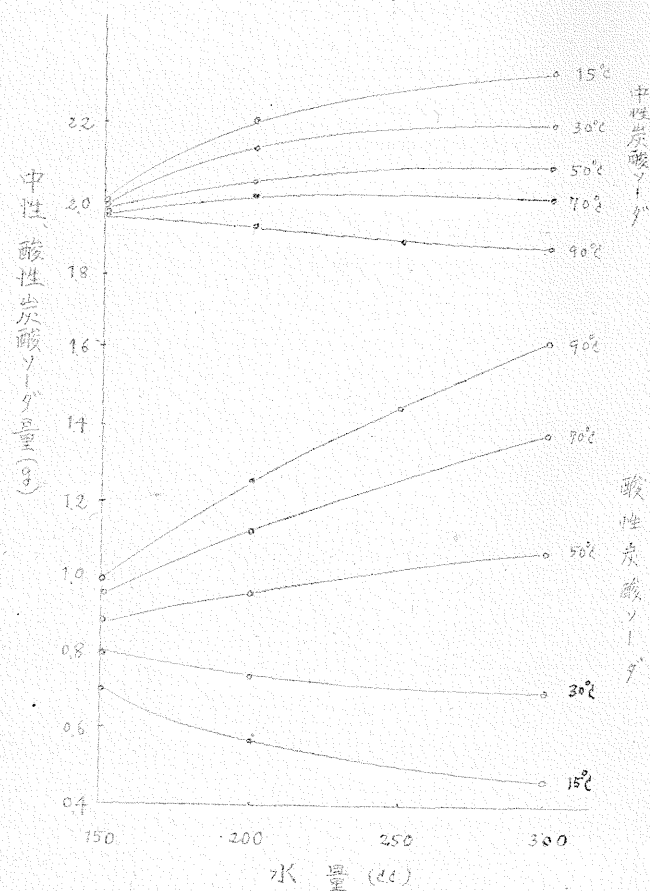
斯くの如く中性炭酸ソーダの水量の増加に従ひて減少するは弗化ナトリウムの生成率の増加するを以て之に消費せらるゝ量も増加す。而も水量の増加に依りて珪酸の沈澱する量も減少する結果之より生成する中性炭酸ソーダの量は減少するためなり。

酸性炭酸ソーダは弗化ナトリウムの生成に附隨せるものなれば水量の増加に依りて弗化ナトリウムの生成量の増加する結果酸性炭酸ソーダも亦増加す。

而も水量の増加に従ひて珪酸の沈澱する量も減少するを以て之に消費せらるゝ酸性炭酸ソーダの量減少するためなり。

酸性炭酸ソーダの量はアルミン酸ソーダ法に於てフリオリットを生成せしむる場合重要な役目を遂行するものなり。又抽出温度と水量は互ひに密接なる関係あるを以て更に茲に此等兩者を併せて考察せんとす。

前述の抽出温度並に水量の実験数値より此等の関係を図示せば次の如し。



オ 7 図

中性炭酸ソーダ

全一抽出水量の場合に於ては抽出温度の上昇するに従ひて其量減少せる事は既に記述せり。

然るに全一抽出温度の場合に於ては 15, 30, 50°C 等の如き比較的低温の場合は何れも抽出水量の増加するに従ひて漸次其量増加するも 70, 90°C の如き高温の場合には之に反し何れも水量の増加に従ひて僅かに減少せり。

斯くの如く比較的低温の場合に於て抽出水量の増加と共に中性炭酸ソーダの増加するは單に弗化ナトリウムの生成率より見れば弗化ナトリウム増加する結果中性炭酸ソーダの量は減少する筈なるも實際に於ては抽出水量少き場合は低温度に於ては此短時間内に中性炭酸ソーダの全部を溶出する事能はず。即ち溶解速度の緩慢、溶解度の減退に基因し而も珪酸の溶出量は抽出水量の少き場合多量なるを以て之に消費せらるゝ量増加す。

されば此等の結果として水量少き場合の液中の中性炭酸ソーダの量は減少せり。

然るに抽出水量の増加と共に其溶解速度促進せられ而も珪酸塩の溶出量減少するを以て液中の中性炭酸ソーダの量は増加するに至る。

而して高温になるに従ひて水量少くとも反応進捗し溶解速度促進せられ弗化ナトリウムの生成率の増加

又珪酸塩の溶出量の増加する結果之に消費せらるゝ中性炭酸ソーダの量増加するを以て温度の上昇するに従ひて其量減少す。

然るに $70, 90^{\circ}\text{C}$ の如き高温の場合は抽出水量の増加に従ひてたとへ珪酸塩の溶出量減少するも弗化ナトリウムの生成量増加するを以て中性炭酸ソーダの量は漸次減少するに至る。而も水量の増加と共に珪酸の沈澱量減少するを以て全時に生成する中性炭酸ソーダの量減少する結果なり。

酸性炭酸ソーダ

反応生成物なる酸性炭酸ソーダの生成量は全一抽出水量の場合は何れも抽出温度の上昇と共に増加せり。然るに全一抽水温度の場合に於ては $15, 30^{\circ}\text{C}$ の如き比較的低温度にては抽出水量の増加するに従ひて減少するも 50°C 以上の比較的高温に於ては何れも抽出水量の増加と共に其量増加す。低温の場合は反応不充分なる結果なるも抽出温度上昇すれば即ち $50, 70, 90^{\circ}\text{C}$ の如き比較的高温の場合は抽出水量の増加するに従ひて反応進捗し弗化ナトリウムの生成率増加する結果全時に其反応生成物なる酸性炭酸ソーダは増加するに至る。而も水量の増加に従ひて珪酸塩の溶出量少なく従つて遊離沈澱する量も少量なれば之に消費せらるゝ量減少するためなり。

第 5 項 , 抽出時間の影響

結晶炭酸ソーダ處理物を水にて抽出するに際し其水量及温度と弗化ナトリウムの生成率との關係に於て 150^{cc}の水を加へて 90^{°C}に於て抽出せし場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる結果を得る事を認めたリ。
{但 試料 2.2g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有) に対し}

猶て此等の條件の下に抽出するに際し其抽出時間と弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量との關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。

試料 2.2g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有) に対し 1:5 モル比に結晶炭酸ソーダ (11.4g) を混和せしものを既に述べたる方法に従ひて處理し水 150^{cc}を加へ 90^{°C}の溫浴上に於て 10, 20, 30, 40, 50 分間夫々抽出處理を施し液中の弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量を夫々求めたり。
此等の實驗結果を示せば次の如し。

表 11

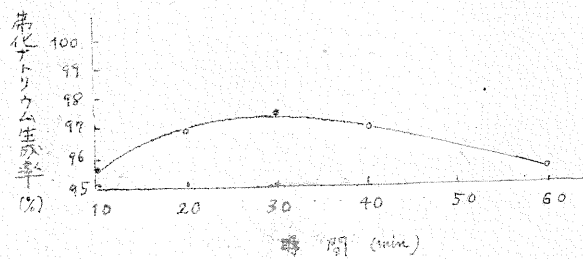
抽出時間 (min)	抽出溫度 (^{°C})	抽出水量 (cc)	弗化ナトリウム生成率 (%)
10	90	150	95.74
20	"	"	96.82
30	"	"	97.50
40	"	"	96.98
50	"	"	96.78

才 12 表

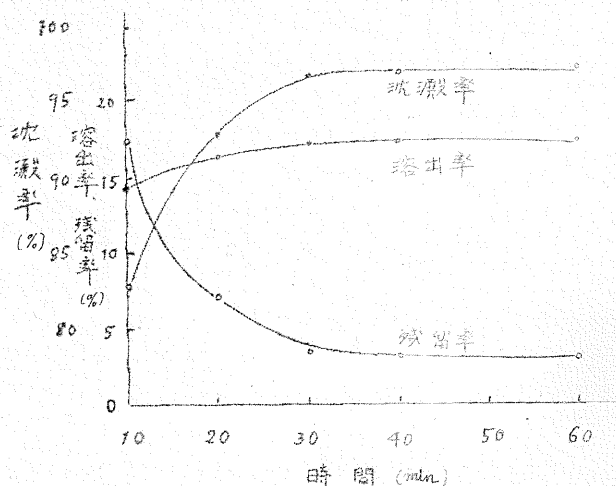
時間 (min)	温度 (°C)	水量 (cc)	珪酸溶出量		液源液珪酸		液中残留珪酸	
			g	溶出率	g	液源率	g	残留率
10	90	150	0.1386	14.58	0.1146	82.68	0.0240	17.32
20	"	"	0.1555	16.36	0.1443	92.79	0.0112	7.21
30	"	"	0.1638	17.24	0.1582	96.58	0.0056	3.42
40	"	"	0.1638	17.25	0.1585	96.81	0.0053	3.19
60	"	"	0.1640	17.26	0.1590	96.95	0.0050	3.05

才 13 表

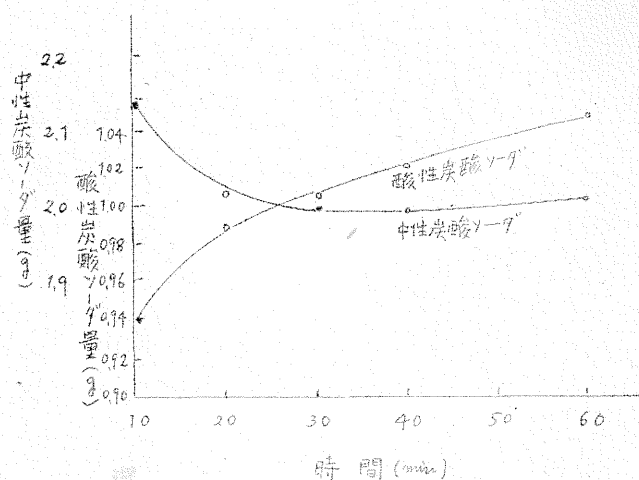
時間 (min)	温度 (°C)	水量 (cc)	中性炭酸リター 含有量 (g)	酸性炭酸リター 含有量 (g)
10	90	150	2.1412	0.9408
20	"	"	2.0244	0.9934
30	"	"	1.9928	1.0051
40	"	"	1.9972	1.0200
60	"	"	2.0118	1.0466



才 8 図



才 9 図



才 10 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は一般に抽出時間の増加と共に増すも 30 分以上になるに及び反つて僅かに減少する傾向を認め。

即ち30分間抽出せし場合其生成率は最高値に達す。

珪酸

抽出時間の増加と共に溶液中に溶出する珪酸塩の量増加す。而して液を数時間放置する事に依りて沈澱

しまたる珪酸の量も亦時間の増加と共に増す。

之に反し液中に残留する珪酸の量は抽出時間の増加に従ひて減少す。

即ち抽出時間長き時は溶出せらるゝ珪酸塩の量多くなるために可溶性珪酸塩の含有量多き溶液となる。

此場合酸性炭酸ソーダの作用を受け容易に含水珪酸を遊離沈澱するも抽出時間短き時は可溶性珪酸塩の含有量少量なり。即ち稀薄溶液となるを以て酸性炭酸ソーダの存在あるも作用を受けて珪酸を沈澱し難くなり多量の珪酸は珪酸ソーダとして液中に残留するに至る。

中性、酸性炭酸ソーダ

中性炭酸ソーダの量は一般に抽出時間の増加するに従ひて僅かに減少するも30分間以上になるに及び再び僅かに増加す。

酸性炭酸ソーダの量は抽出時間の増加と共に漸次増加せり。

即ち抽出時間の増加と共に弗化ナトリウムの生成率増加し珪酸塩の溶出量も亦増加する結果中性炭酸ソーダの量は減少す。而して30分間以上になるに及び

其量稍々増加するは弗化ナトリウムの生成率減少せしためなり。

酸性炭酸ソーダの抽出時間の増加と共に漸次増加するは弗化ナトリウムの生成率増加するを以て其反爲生成物として酸性炭酸ソーダの量増加す。

第 6 項 珪酸の影響

既に第 2 項に於て述べたる如く珪弗化ナトリウムに珪酸の混在せる場合は弗化ナトリウムの生成率は稍々減少せり。

茲に珪弗化ナトリウムに珪酸の存在せる場合弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量等に及ぼす影響を明かにすべく次の実験を試みたり。

第 2 項の場合に使用せし純珪弗化ナトリウム 15g を採り之に珪酸 1.5g に対し 10, 20, 30% 混和せしものを夫々既に述べたる方法に従ひて處理し 90℃ の溫浴上に於て 30 分間抽出處理を施し液中の弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率並に中性、酸性炭酸ソーダの量を求めたり。

此等の實驗結果を示せば次の如し。

表 14

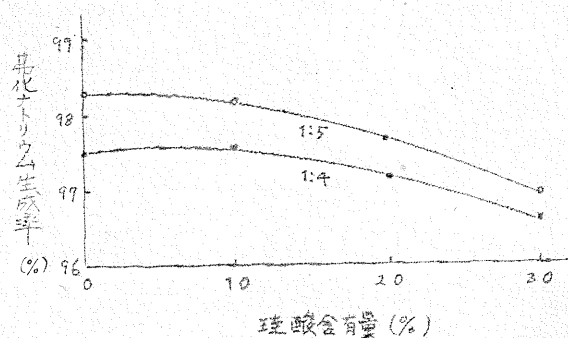
珪酸含有量 (%)	弗化ナトリウム生成率 (%)	
	モル比	
	$\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:5$	$\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:4$
0	98.20	97.50
10	98.20	97.50
20	97.50	97.00
30	96.88	96.60

表 15

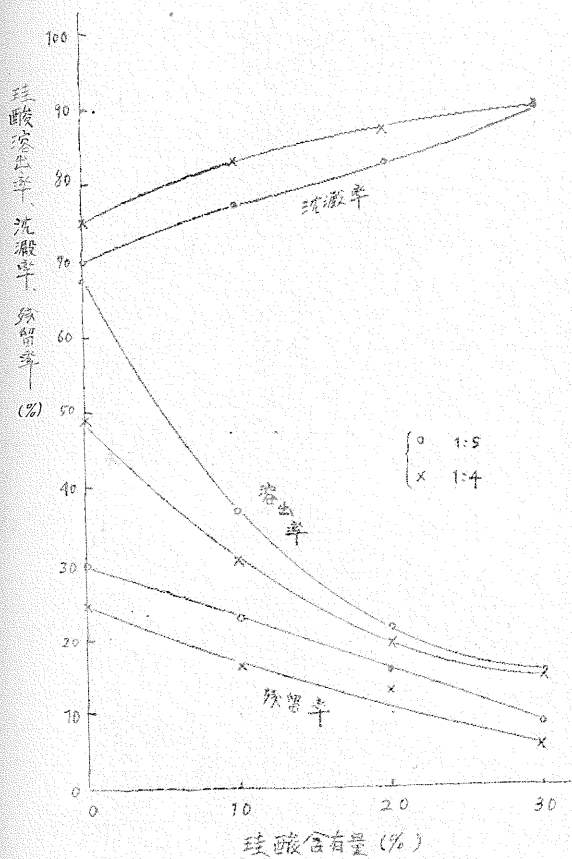
珪酸含有量 (%)	珪酸溶出量		沈澱セル珪酸		液中残留セル珪酸	
	モル比 1:5	モル比 1:4	モル比 1:5	モル比 1:4	モル比 1:5	モル比 1:4
0 (0.97878)	0.32508 67.90%	0.23438 48.96%	0.22738 69.96%	0.17678 75.41%	0.09778 30.04%	0.05778 24.59%
10 (0.62878)	0.23298 37.06%	0.19118 30.40%	0.17948 77.02%	0.15968 83.51%	0.05358 22.98%	0.03158 16.49%
20 (0.77878)	0.16438 27.10%	0.15328 19.68%	0.13708 83.38%	0.13338 89.01%	0.02758 16.62%	0.01798 12.99%
30 (0.92878)	0.14678 15.74%	0.14538 15.65%	0.13178 90.14%	0.13148 90.43%	0.01448 9.86%	0.01398 9.57%

表 16

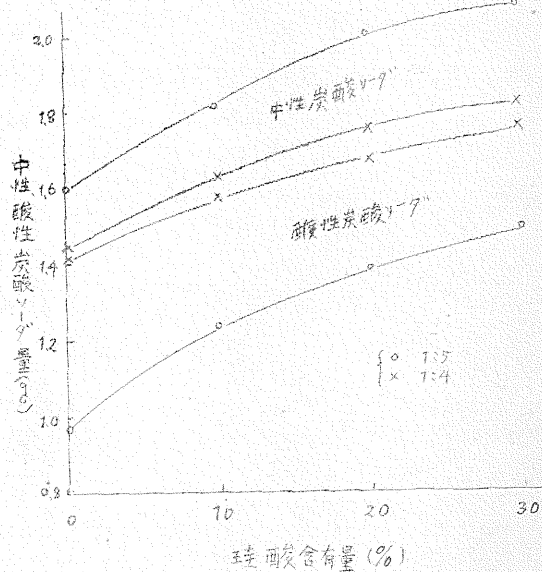
珪酸含有量 (%)	中性炭酸ソーダ含有量 (g)		酸性炭酸ソーダ含有量 (g)	
	モル比 1:5	モル比 1:4	モル比 1:5	モル比 1:4
0	1.6074	1.4569	0.9685	1.4357
10	1.8270	1.6380	1.2473	1.5975
20	2.0739	1.7661	1.3845	1.6654
30	2.0832	1.8215	1.5029	1.7837



才 11 図



才 12 図



才 13 図

此等の実験成績を見らば

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:5$ 及 $1:4$ モル比の何れも珪酸の混在する量の増加するに従ひて漸次減少せり。即ち珪酸の含有量多量の場合は珪弗化ナトリウムと結晶炭酸ソーダとの熔融乾燥處理の際珪酸の存在に依りて此兩者の反應阻害せられ珪弗化ナトリウムの分解減少するためなり。

是を以て見れば珪弗化ナトリウムの分解即ち弗化ナトリウムの生成に於ては可及的珪酸の含有量少量なる事を要す。

珪酸

弗化ナトリウムと全時に溶出する珪酸塩の溶出量は珪酸の含有量の増加するに従ひて減少せり。而して數時間放置の後液中の酸性炭酸ソーダの作用に依りて遊離沈澱する含水珪酸の量は珪酸の含有量の増加に従ひて減少するも其沈澱率は逆に増加せり。

而して液中に珪酸ソーダとして残る珪酸の量及其残留率は共に漸次減少せり。

即ち珪酸の混在なき場合は結晶炭酸ソーダとの反應よく進歩し弗化ナトリウムの生成率良好なり。之は珪弗化ナトリウムの分解良好なる結果にして従つて珪弗化ナトリウム組成中の珪酸分の溶出率多量になるに至る。

然るに珪酸の混在せる場合は分解不完全となり弗化ナトリウムの生成率減少す。従つて珪酸分の溶出率は減少するに至る。

中性、酸性炭酸ソーダ

1:5 及 1:4 モル比何れも珪酸の含有量の増加と共に中性、酸性炭酸ソーダの量増加す。

即ち中性炭酸ソーダの量の増加するは弗化ナトリウムの生成率減少するを以て之に消費せらるゝ量減少する結果なり。

然るに酸性炭酸ソーダは弗化ナトリウムの生成に附随せる反応生成物なれば弗化ナトリウムの生成率の減少と共に減少すべく筈なるも反つて幾分増加せり。之は珪酸含有量少き場合は沈澱する珪酸の量多きも初めの珪酸の含有量の増加に従ひて遊離沈澱する量減少する結果之に消費せらるゝ酸性炭酸ソーダの量減少するためなり。

第 7 項 總括

以上各項に於て詳述せし実験結果を總括せば次の如し。

- 1) 珪弗化ナトリウムを炭酸ソーダにて処理するに當り結晶炭酸ソーダ及無水炭酸ソーダに依る場合を比較し其モル比と弗化ナトリウムの生成率との關係を探究し $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:5$ モル比に混和

せしものを處理せし場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる事を明かにせり。

2) 珪弗化ナトリウムの結晶炭酸ソーダ處理物を水にて抽出するに當り其温度、水量、時間の弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率、中性及酸性炭酸ソーダの生成量等に及ぼす影響を探究せし結果處理物(試料 228)に対し水 150cc を加へて 90°C の溫浴上にて 30 分間抽出處理を施す場合弗化ナトリウムの生成率最も良好にして全時に溶出せし珪酸塩の量多量なるも其大部分は數時間放置する事に依りて液中の酸性炭酸ソーダの作用を受けて含水珪酸として遊離沈澱し易く液中に残留する珪酸塩の量最も少量となり而も酸性炭酸ソーダの含有量も比較的少量に存在する状態にある事を明かにせり。

3) 珪弗化ナトリウム中に不純物として混在する珪酸の含有量と弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出率及沈澱率、中性及酸性炭酸ソーダの生成量等との關係を究明し珪酸の存在は珪弗化ナトリウムの分解を阻害し弗化ナトリウムの生成を減少せしむる事を明かにせり。

4) 抽出液中に溶出せし珪酸塩より含水珪酸として沈澱する量の公時に含有せらるゝ、中性及酸性炭酸ソーダの量並に液の濃度に依りて蒙る影響

を明かにし本研究に於て適當なる状況の下に處理せし場合は殆ど大部分の珪酸の遊離沈澱する事を明かにせり。

第 2 節 抽出液の精製

既に前節に於て記述せし如く試料 2.2g (珪弗化ナトリウム 1.5g 含有) に対し 1.5 モル比に結晶炭酸ソーダを混和せしものを處理し水 150cc を加へ 90℃ に於て 30 分間抽出處理を施せし場合弗化ナトリウムの生成量最も多く而も珪酸塩の溶出を伴ふも数時間の後に其大部分は含水珪酸として遊離沈澱す。即ち其沈澱率は甚だ良好なり。換言せば液中に沈澱せずして残留する珪酸塩の量は甚だ少量となる。然れども尚少量の珪酸分を含有するを以て純度高きクリオリツトの製造の見地よりすれば更に此少量の珪酸をも除去せざるべからず。

茲に於て次の如き精製法を提示し之に依りて簡単に其目的を達したり。

即ち該弗化ナトリウム溶液をフエノールフタレインを指示薬として稀塩酸にて中和し之を数日間放置する時は溶液中に珪酸ソーダとして残留せし珪酸は殆ど痕跡まで遊離沈澱するを以て之を濾別して除去せり。

フエノールフタレインを指示薬として塩酸にて中和

すれば液中の中性炭酸ソーダは酸性炭酸ソーダになつてをりえが液中の珪酸ソーダに作用して長時間の後に含水珪酸として遊離沈澱するに至る。

此精製法に依る時は單に珪酸の遊離沈澱を促進するに役立つのみならず溶液中の中性炭酸ソーダをアルミン酸ソーダ法に於て必要なる酸性炭酸ソーダに変化せしめる利益を伴ふものなり。

茲に精製法に依る一例を示せば次の如し。

試料	2.2 g (1.5g 珪弗化ナトリウム含有)
抽出水量	150 ^{cc}
抽出時間	30 min
抽出温度	90°C

20時間放置後沈澱せし珪酸を除去す。

NaF	1.9568g	精 製	1.9568g
Na ₂ CO ₃	1.9928g	→	0.4734g
NaHCO ₃	1.0500g		1.6636g
SiO ₂	0.0056g		痕跡

本研究に於ては斯くの如く精製して珪酸分を除去したる弗化ナトリウム溶液を使用してクリオリットを生成せしむるなり。

に な
の
る
ル
変

に
を

第3節 クリオリツトの生成

第1項 アルミン酸ソーダ法

既にクリオリツト製造の大要の項にて述べたる如く弗化ナトリウム溶液よりアルミン酸ソーダ法に依りてクリオリツトを生成せしむる方法の要矣は適量の酸性炭酸ソーダの存在に於て單にアルミン酸ソーダを適量添加するにあり。

然れども實際に此操作を行ふ場合には弗化ナトリウム溶液の濃度、アルミン酸ソーダの濃度及び添加量、酸性炭酸ソーダの含有量及び處理溫度等何れもクリオリツトの生成率並に組成に少からず影響を及ぼすものなり。

されば以下順次其等の實驗成績を記述せんとす。

弗化ナトリウム溶液

本研究實驗に使用せる弗化ナトリウム溶液は既に記述せし方法に従ひて製造し更に精製せしものを使用せり。

アルミン酸ソーダ

本研究実験に於ては便宜上市販硫酸アルミニウムを水に溶解し不溶解物を滲別せし後之に苛性ソーダを添加して水酸化アルミニウムを沈澱せしめよく水にて洗滌後苛性ソーダの溶液に幾分水酸化アルミニウムを残す程度に溶解せしめ之を滲別して清澄なるアルミン酸ソーダの溶液を得たり。

斯くして得たるアルミン酸ソーダは比重 1.130 にして 10°C 中アルミニウムとして 2.405 g 含有せり。

a) 弗化ナトリウム溶液の濃度のクリオリット

の生成率並に組成に及ぼす影響

弗化ナトリウムとアルミン酸ソーダとの反応に於て弗化ナトリウム溶液の濃度とクリオリットの生成率並に組成との関係を明かにすべく次の実験を試みたり。

弗化ナトリウム溶液の比重を 1.040, 1.035, 1.030, 1.025, 1.020, 1.015, 1.010 の 7 種に調製せしものを採り各溶液より一定量の弗化ナトリウムを含む様にエルレンマイヤーフラスコに採り之に理論数より 50% 過剰になる様に液中の酸性炭酸ソーダを補ひ常温に於て比重 1.130 のアルミン酸ソーダを液中の弗化ナトリウムに相當する計算量をビュレットより徐々に攪拌しつつ添加し 3 時間放置せし後クリオリットの沈澱を滲別洗滌後 110°C にて 3 時間乾燥せし後

クリオリットの生成率並に組成を夫々求めたり。
此等の実験成績を示せば次の如し。

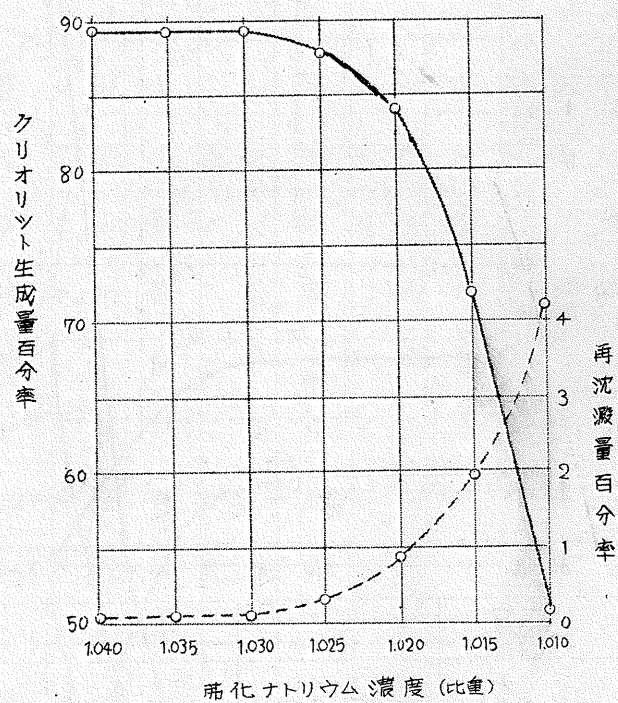
第 17 表

弗化ナトリウム濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
1.040	89.50	0.13
1.035	89.50	0.13
1.030	89.50	0.13
1.025	87.95	0.35
1.020	84.39	0.80
1.015	77.73	2.00
1.010	50.70	4.21

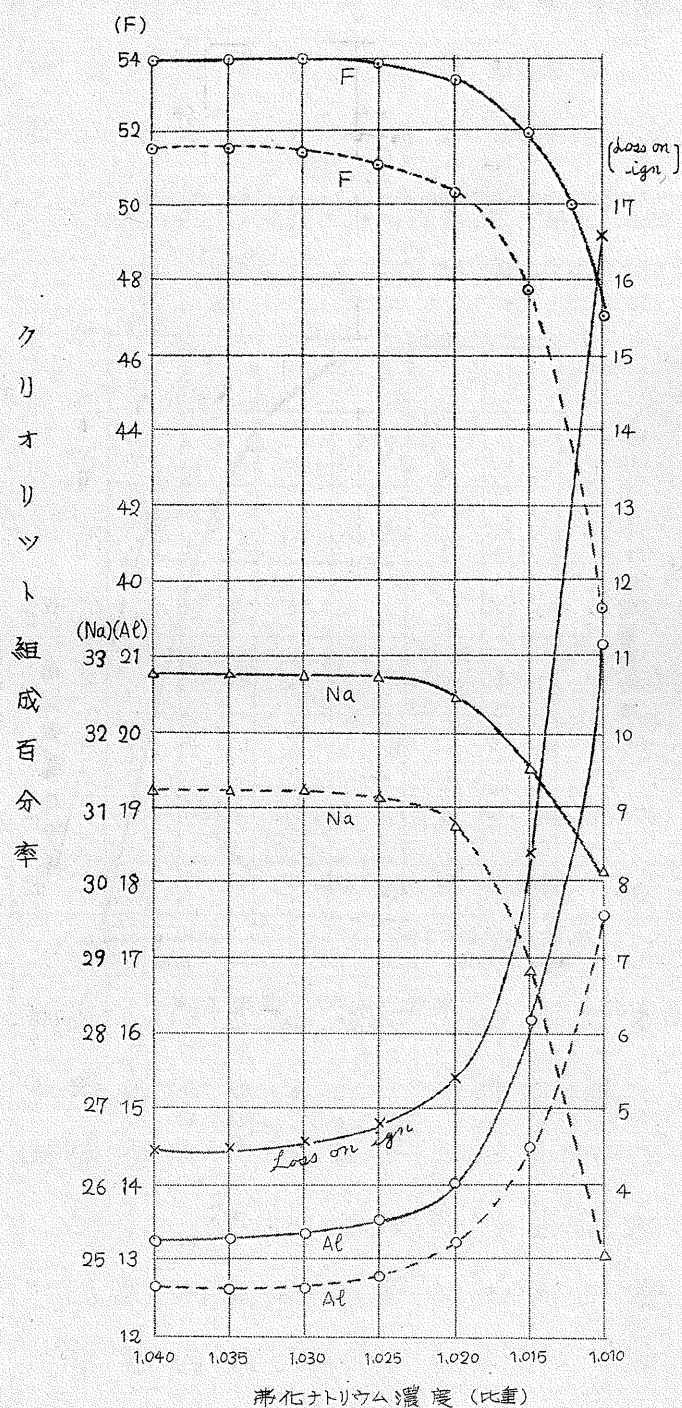
第 18 表

弗化ナトリウム濃度 (比重)	クリオリット組成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
1.040	12.64 (13.24)	31.30 (32.78)	51.55 (53.98)	痕跡	4.50
1.035	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.55 (53.98)	"	4.50
1.030	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.55 (53.98)	"	4.53
1.025	12.92 (13.58)	31.10 (32.69)	51.03 (53.64)	"	4.88
1.020	13.22 (13.98)	30.92 (32.66)	50.42 (53.40)	"	5.34
1.015	14.60 (15.92)	28.88 (31.49)	47.60 (51.93)	"	8.80
1.010	17.60 (21.13)	25.09 (30.09)	39.20 (47.03)	"	16.62

但()は加熱減量を除外して換算せしものなり。



第 14 図



此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

クリオリツトの生成率は弗化ナトリウム溶液の比重 1.030 附近までは殆ど変化なきも其れ以上稀薄になるに従ひて其生成率減少す。

即ち溶液稀薄になるに従ひてアルミン酸ソーダとの反応減退する結果クリオリツトの生成率は減少す。

クリオリツトの沈澱の濾別後の液を尚数日間 (5-7日) 放置する時は更に少量の沈澱を生ず。而して此再沈澱する量は溶液の稀薄になるに従ひて増加す。

即ちアルミン酸ソーダとの反応減退しクリオリツトの生成率減少せしものにありては長時間の間に大気中の炭酸瓦斯の作用を受けクリオリツトに比し水酸化アルミニウムの量多き沈澱を生ずるに至る。

クリオリツトの組成

此場合各種濃度の溶液より生成せしクリオリツトの組成を見るに一般に弗化ナトリウム溶液の濃度稀薄になるに従ひてアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

而して加熱減量は液の稀薄になるに従ひて増加す。

即ち溶液の比重 1.030 までの比較的濃厚な液より生成沈澱せしクリオリツトの組成は理論数に近く良好なるも其れ以上稀薄になるに従ひて甚しく組成の変化を来たしクリオリツトの組成と甚だ遠きものとな

れり。

此等の実験成績より考察するに初めアルミン酸ソーダを添加せし場合液中の酸性炭酸ソーダの一部と反応して水酸化アルミニウムを生じ之が瞬間に尙相當量の酸性炭酸ソーダの存在に於て弗化ナトリウムと反応してクリオリットを生成するものと思ふ。

然るに弗化ナトリウム溶液稀薄になるに従ひて一度中間に生成せし水酸化アルミニウムは瞬間に弗化ナトリウムとの反応力減退しアルミニウムは弗素と結合する事なく反つて水酸化アルミニウムとして沈澱する結果かゝる場合のクリオリットの組成はアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

従つて其結果加熱減量の増加を来す。

斯くの如くクリオリットの組成は弗化ナトリウム溶液の濃度に依りて変化するものなり。

然らば此等の成分が常に $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ のモル比に結合し之に余分の水酸化アルミニウムが含有されてゐるか或は $x\text{NaF} \cdot y\text{AlF}_3$ にて表はさる如く x, y の数値の変化に依りてモル比の異なる物質即ちクリオリット以外の組成のものが存在するや否や疑問なり。

茲に此間の關係を明かにせんとす。

生成沈澱物中のナトリウムは此等の場合に於ては必ず弗化ナトリウムとして結合しナトリウムと結合せ

し以外の弗素は必ずアルミニウムと結合して弗化アルミニウムの形にて存在するものなり。

而して比等が $x \text{ NaF } y \text{ AlF}_3$ のモル比に結合して沈澱するものと見做す。

然らば次の關係に依りて弗化ナトリウムと弗化アルミニウムとのモル比即ち x, y なる數値を算出し得べし。

$a =$ クリオリツトの分拆結果に依る Na の量

$b =$ " " F "

$c =$ " " Al "

Na F

$$23 : 19 = a : b'$$

$$b' = \frac{19}{23} a \dots\dots\dots \text{Na と結合すべき F の量}$$

$$b'' = b - b' \dots\dots\dots \begin{array}{l} \text{Na と結合せし以外の F の量} \\ \text{即ち Al と結合すべき F の量} \end{array}$$

3F Al

$$57 : 27 = b'' : c'$$

$$c' = \frac{27}{57} b'' \dots\dots\dots b'' \text{ 量の F と結合すべき Al の量}$$

$$c'' = c - c' \dots\dots\dots \begin{array}{l} \text{F と結合せし以外の余分の Al の量} \\ \text{即ち水酸化アルミニウムとして余分に存する量} \end{array}$$

$$\therefore \frac{a + b'}{23 + 19} = x \dots\dots\dots \text{NaF のモル数}$$

$$\frac{b'' + c'}{57 + 27} = y \dots\dots\dots \text{AlF}_3 \text{ のモル数}$$

即ち a , b , c はクリオリツトの分析の結果求めたる数値にして b' , b'' , c' , c'' は何れも上記の計算より得らるべく従つて x , y の数値を定め得べし。

前述の如き濃度の異なる弗化ナトリウム溶液より生成沈澱せしめたる各クリオリツトを分析せし結果得たる各成分の数値を夫々前記式に代入して x , y 及び c'' を算出せしに何れの場合に於ても略 $x = 3$, $y = 1$ なる数値を得たり。

而して c'' は弗化ナトリウムの溶液稀薄になるに従ひて其量増加す。即ち弗化ナトリウムとの反応不充分にして水酸化アルミニウムとして沈澱する量の増加を示す。

是を以て見れば弗化ナトリウム溶液の濃度の如何にかゝわらず生成物の組成のモル比は常に弗化ナトリウム 3 モルに対し弗化アルミニウム 1 モルの比なり。換言すればクリオリツト以外の物質の生成する事絶対になく只單に液の稀薄になるに従ひてクリオリツトに水酸化アルミニウムの混入を来たすのみなり。クリオリツトの生成率並に組成の実験成績より見れば一般に弗化ナトリウム溶液の濃度高き場合良好にして少くとも液の比重 1.030 以上の濃度のものを必要とす。

8) アルミン酸ソーダの濃度のクリオリツトの

生成率並に組成に及ぼす影響

弗化ナトリウムとアルミン酸ソーダとの反応に於て弗化ナトリウム溶液の濃度高き場合クリオリツトの生成率高く而も其組成理論数に近き良品を得る事は既に詳述せり。

偕て茲に添加すべきアルミン酸ソーダの濃度とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

比重 1.030 の弗化ナトリウム溶液 100^{cc} を採り前述の場合と全様理論数より 50% 過剰になる様に酸性炭酸ソーダを補ひ常温に於て次の如く調製せる各種濃度のアルミン酸ソーダの理論数を添加してクリオリツトを生成沈澱せしめ瀧別洗滌後乾燥せし後夫々クリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

比等の実験結果を示せば次の如し。

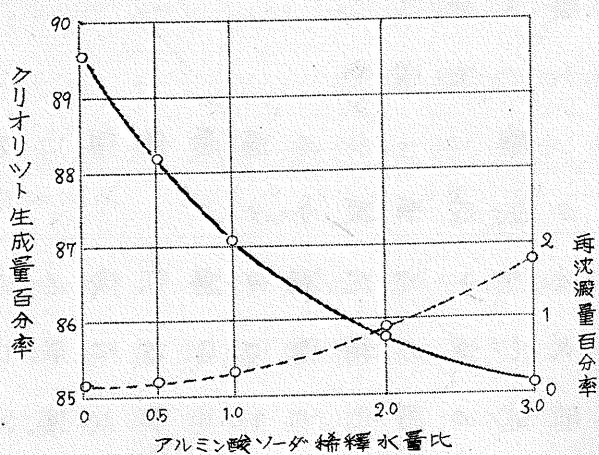
アルミン酸ソーダ 稀釋水量比	1 : 0	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 3
アルミン酸ソーダ 比 重	1.130	1.090	1.070	1.040	1.030

第 19 表

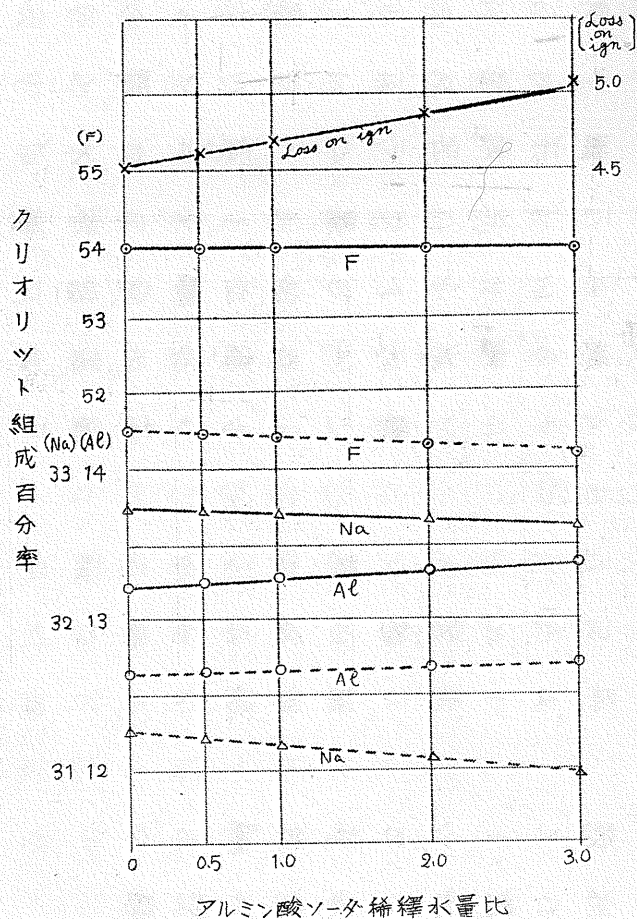
アルミン酸ソーダ濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
1.130	89.56	0.13
1.090	88.25	0.16
1.070	86.98	0.33
1.040	85.70	0.83
1.030	85.17	1.82

第 20 表

アルミン酸ソーダ濃度 比重	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
1.130	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.54 (53.98)	痕 跡	4.53
1.090	12.65 (13.25)	31.24 (32.75)	51.51 (53.98)	"	4.60
1.070	12.68 (13.30)	31.19 (32.72)	51.45 (53.98)	"	4.68
1.040	12.69 (13.34)	31.07 (32.66)	51.37 (53.98)	"	4.88
1.030	12.71 (13.38)	30.98 (32.64)	51.28 (53.98)	"	5.07



第 16 図



第 17 図

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

一般にアルミン酸ソーダの濃度稀薄になるに従ひてクリオリツトの生成率減少す。

然るにクリオリツトの沈澱の滷別後の液より再沈澱する量は之に反し液の稀薄になるに従ひて増加す。

此等の機構は前述の弗化ナトリウム溶液の濃度の相違に依る影響と全く全様の理由に依るものなり。

クリオリツトの組成

此場合各種濃度のアルミン酸ソーダに依りて生成せしクリオリツトの組成はアルミン酸ソーダの濃度の影響を蒙むる事比較的少なく何れも大なる差異なし。然れども一般にアルミン酸ソーダの稀薄になるに従ひて僅かにアルミニウムの含有量増加し又対にナトリウム及び弗素の量減少する傾向を認む。

加熱減量も亦アルミン酸ソーダの稀薄になるに従ひて僅かに増加せり。

是を以て見ればアルミン酸ソーダの濃度はクリオリツトの組成には殆ど影響を及ぼす事なきも其生成率を併せ考ふる時は一般に濃度高きもの良好なり。

c) アルミン酸ソーダの添加量のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響

これまでに於ては弗化ナトリウムにアルミン酸ソー

がを添加してクリオリットを生成せしむるに際し常に溶液中の弗化ナトリウムに相當する計算量のアルミン酸ソーダを添加せし場合に於ける濃度の影響を究明せり。

偕てアルミン酸ソーダの添加量を理論数より過剰或は過剰とせし場合此等添加量と、クリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

本研究実験に於ては弗化ナトリウム溶液中に酸性炭酸ソーダの含有量の理論数の場合及び理論数より、50% 過剰の場合に於てアルミン酸ソーダの添加量の影響を明かにせんとす。

1) 酸性炭酸ソーダの理論数を含有せる場合

比重 1.030 の弗化ナトリウムの溶液 100^{cc} を採り液中の酸性炭酸ソーダの含有量を理論数になる様調製し之に比重 1.130 のアルミン酸ソーダを理論数より 10, 5% 過剰のもの及び理論数より 1, 5, 10, 20, 30% 過剰添加し常温に於て前述の場合と全様にしてクリオリットを生成せしめ夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

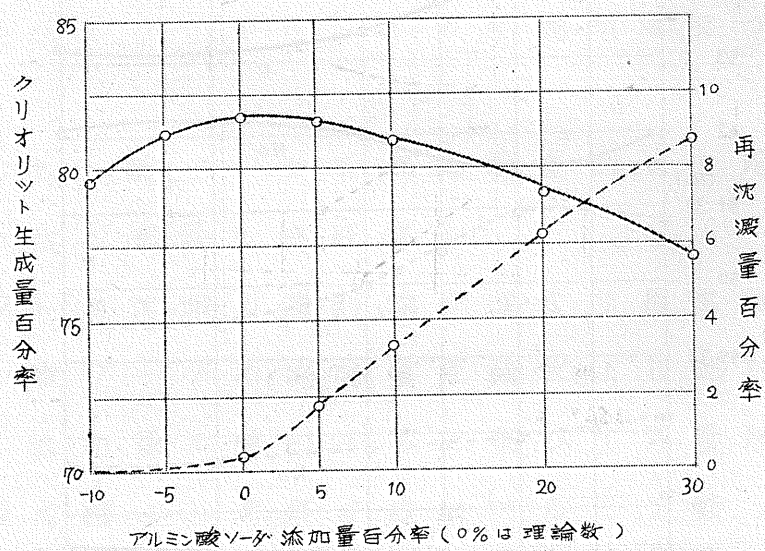
第 2 1 表

アルミン酸ソーダ添加量 (%)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
- 10	79.69	微量
- 5	81.20	"
0	81.80	0.39
1	81.55	0.40
5	81.15	1.82
10	81.10	3.20
20	79.13	6.21
30	77.06	8.63

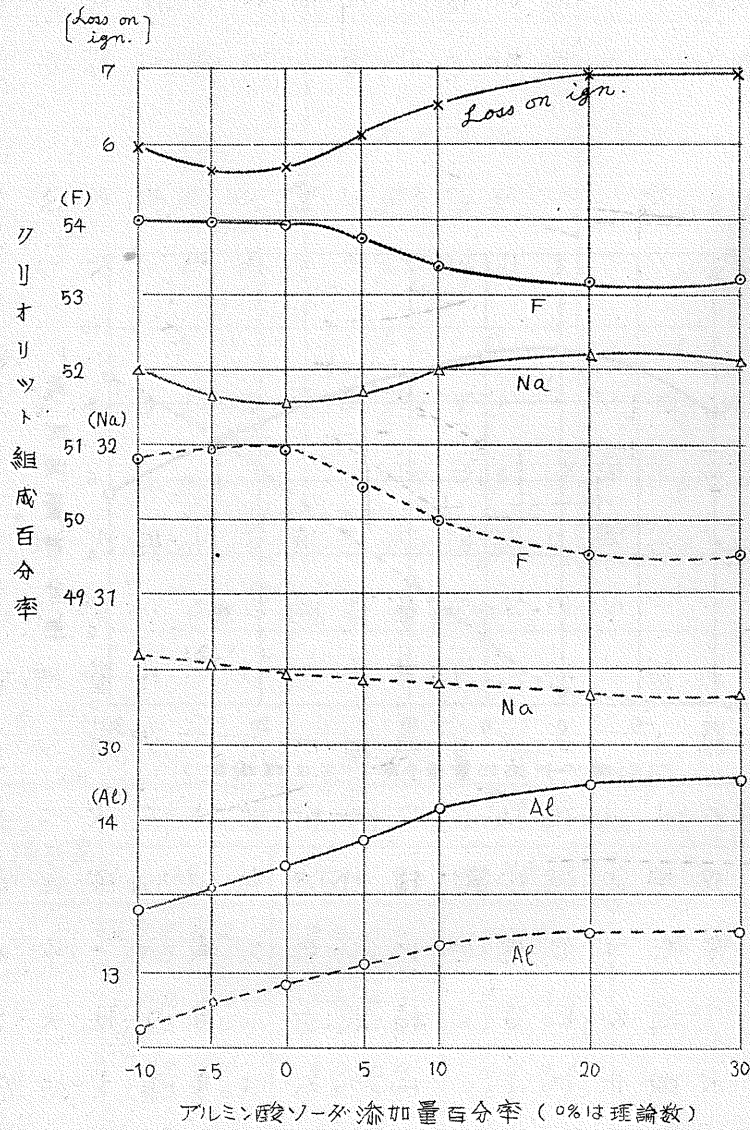
(但 0% は理論数)

第 2 2 表

アルミン酸ソーダ 添加量 (%)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
- 10	12.62 (13.40)	30.60 (32.58)	50.86 (53.98)	痕跡	5.95
- 5	12.80 (13.55)	30.53 (32.34)	50.92 (53.98)	"	5.60
0	12.90 (13.66)	30.50 (32.30)	50.96 (53.98)	"	5.60
1	12.92 (13.70)	30.50 (32.34)	50.89 (53.96)	"	5.69
5	13.05 (13.89)	30.42 (32.38)	50.46 (53.72)	"	6.07
10	13.18 (14.09)	30.40 (32.50)	49.96 (53.47)	"	6.46
20	13.23 (14.21)	30.34 (32.59)	49.53 (53.20)	"	6.90
30	13.29 (14.27)	30.30 (32.54)	49.50 (53.19)	"	6.90



第 18 図



第 19 図

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

アルミン酸ソーダの添加量が理論数より過剰の場合はクリオリツトの生成率の少量なる事は容易に首肯し得る所なり。

然るにアルミン酸ソーダの添加量が理論数より過剰になるに従ひてクリオリツトの生成率は反つて減少せり。

而してアルミン酸ソーダを理論数添加せし場合クリオリツトの生成率最も良好なり。

クリオリツトの沈澱の濾別後の液より再沈澱する量はアルミン酸ソーダの添加量理論数より過剰の場合は殆どなく添加量の増加するに従ひて其量増加す。

此等の実験成績より考察するにアルミン酸ソーダの添加量が理論数より過剰になるに従ひて反つてクリオリツトの生成率の減少するは溶液中に酸性炭酸ソーダが理論数存在する場合アルミン酸ソーダの添加量が理論数より過剰になる結果アルカリ性大となり一度生成せし水酸化アルミニウムは弗素と結合する前に過剰のアルミン酸ソーダのため幾分溶解せらるるを以て弗化ナトリウムとの反応に与づかる量減少す。従つてクリオリツトの生成率は減少するに至る。斯くして溶液中に保有せらるゝ量増加し此等が長時間の間に大気中の炭酸瓦斯の作用を受けて水酸化ア

ルミニウムを主成分とする沈澱生成するに至る。而して初めにクリオリツトの生成率の少量なるもの程比再沈澱物の量増加す。

クリオリツトの組成

此場合生成せし各クリオリツトの組成を見るにアルミニウムの含有量はアルミン酸ソーダの添加量の増加と共に増す。

然るにナトリウムの含有量はアルミン酸ソーダの添加量が理論数に近づくに従ひて僅かに減少し過剰になるに従ひて僅かに増加し20%過剰以上になるに及び再び減少する傾向あり。

弗素はアルミン酸ソーダの添加量理論数までは殆ど変化なきも過剰になるに従ひて其量減少す。

加熱減量はアルミン酸ソーダの添加量が理論数に近づくに従ひて僅かに減少し過剰になるに従ひて其量増加す。

即ち酸性炭酸ソーダ理論数含有せらるゝ場合に於てはアルミン酸ソーダの添加量が理論数或はそれ以下の場合はクリオリツトの組成は理論数に近く良好なるも其生成率は稍々低し。

2) 酸性炭酸ソーダの過剰を含有せる場合

此場合は液中の酸性炭酸ソーダの量を理論数より、50%過剰に含有せしむるため其不足量を補給せり。

グリオリットを生成沈澱せしむる操作は總て前の場合と全様なるを以て茲には省略す。

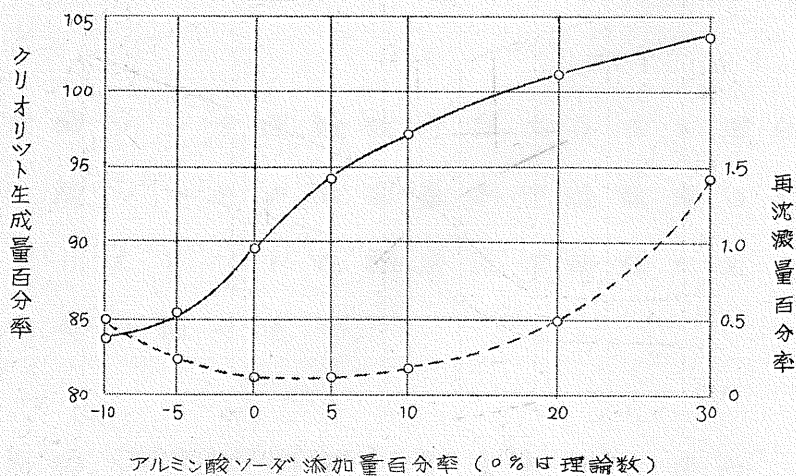
此等の実験成績を示せば次の如し。

第 23 表

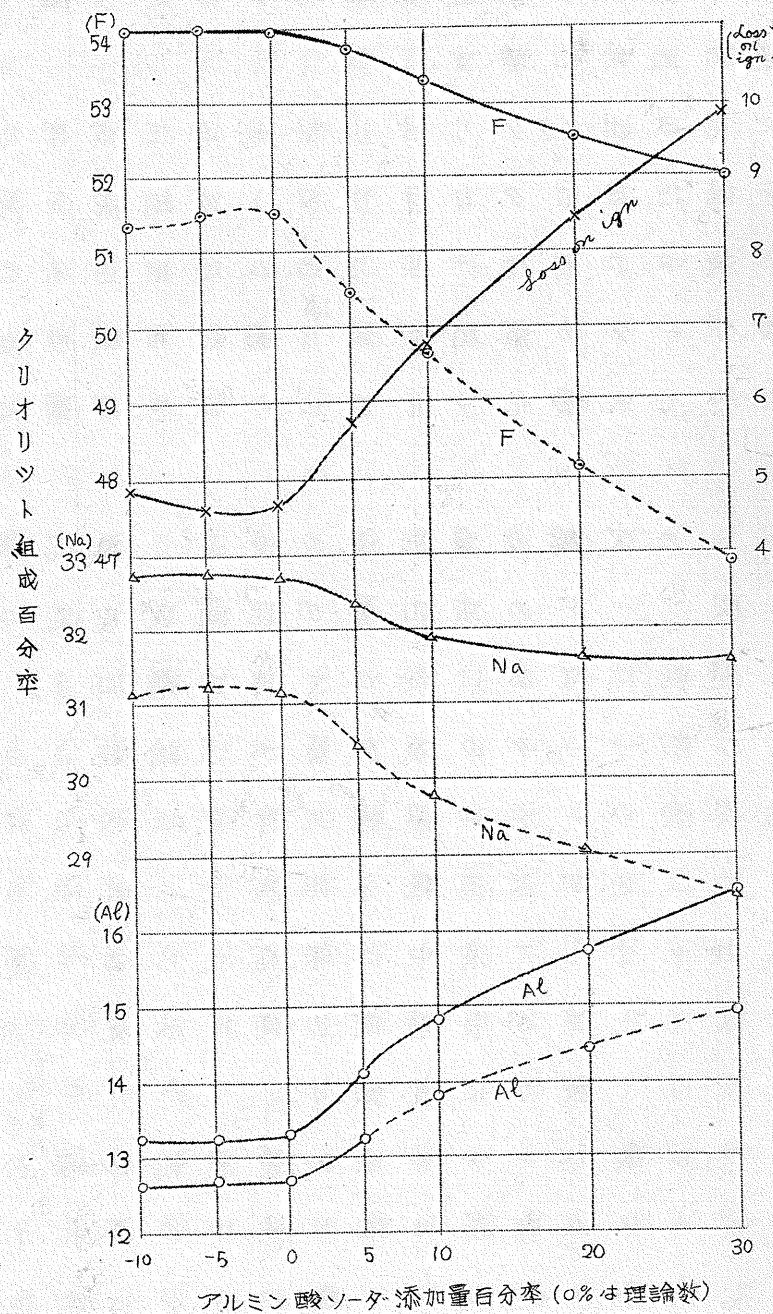
アルミン酸ソーダ添加量 (%)	グリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
- 10	83.72	0.50
- 5	85.31	0.22
0	89.50	0.13
1	91.15	0.13
5	94.56	0.13
10	97.25	0.19
20	101.25	0.48
30	103.50	1.44

第 24 表

アルミン酸ソーダ 添加量 (%)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
-10	12.60 (13.24)	37.17 (32.76)	51.38 (53.98)	痕 跡	4.85
-5	12.63 (13.25)	37.27 (32.76)	51.48 (53.98)	"	4.66
0	12.65 (13.25)	37.28 (32.76)	51.54 (53.98)	"	4.53
1	12.80 (13.47)	30.92 (32.59)	51.26 (53.92)	"	4.96
5	13.22 (14.15)	30.52 (32.40)	50.44 (53.55)	"	5.82
10	13.86 (14.86)	29.75 (31.88)	49.69 (53.25)	"	6.70
20	14.39 (15.70)	29.12 (31.78)	48.12 (52.51)	"	8.37
30	14.87 (16.46)	28.43 (31.51)	46.90 (51.99)	"	9.80



第 20 図



第 21 図

此等の実験成績を見るに

クリオリットの生成率

一般にクリオリットの生成率はアルミン酸ソーダの添加量の増加と共に増す。

而して表に見る如くクリオリットの生成率 100 % 以上の数値を得たるはクリオリットの組成を見れば明かなる如く液中の弗化ナトリウムに相当する以上のアルミン酸ソーダの添加に依り過剰の酸性炭酸ソーダの存在に於て水酸化アルミニウムを多量に伴へる結果なり。

クリオリットの沈澱の濾別後の液より再沈澱する量はアルミン酸ソーダの添加量が理論数に近づくに従ひて減少し過剰になるに従ひて再び増加す。

即ちアルミン酸ソーダの添加量が理論数より過剰の場合は酸性炭酸ソーダの過剰の存在に依りて反つて弗化ナトリウムとの反応幾分阻害せられクリオリットを生成沈澱せしめて液中に保有せらるゝ量比較的増加するを以て此等が長時間の間に大気中の炭酸瓦斯の作用を受けて徐々に沈澱す。

然るにアルミン酸ソーダの添加量過剰の場合は過剰の酸性炭酸ソーダの存在に依り液中の弗化ナトリウムと反応せし余分のアルミン酸ソーダは酸性炭酸ソーダに依りて水酸化アルミニウムとして沈澱するを以て其生成率は 100 % 以上に達す。

然れども尚溶液中の酸性炭酸ソーダの量以上にアルミン酸ソーダ存在せるため此等は溶液中に保有せられ長時間の間に大気中の炭酸瓦斯の作用を受けて水酸化アルミニウムの含有量多き生成物沈澱するに至る。

クリオリツトの組成

此等の場合生成せし各クリオリツトの組成を見るにアルミン酸ソーダの添加量理論数迄は何れも其組成変化なく理論数に近き良好なるものなり。

然るに過剰になるに従ひてアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

加熱減量も亦一般にアルミン酸ソーダの添加量の増加と共に増す。

即ちアルミン酸ソーダの添加量が過剰になるに従ひてアルミン酸ソーダのアルミニウムが結合すべき弗素に相當する以上に過剰に存在するを以て之が過剰の酸性炭酸ソーダの存在に於て水酸化アルミニウムとして沈澱しクリオリツトに混入するものなり。アルミニウムの含有量の増加は之れがためにして従つて加熱減量も増加を来たすに至る。

是を以て見ればアルミン酸ソーダの添加量はクリオリツトの生成率並に組成に甚大なる影響を及ぼすものにして常に理論数或は少しく過剰に添加せざるべからず。

d) 酸性炭酸ソーダの含有量のクリオリットの
生成率並に組成に及ぼす影響

弗化ナトリウムとアルミン酸ソーダとの反応に依りてクリオリットを生成せしむるには溶液中に酸性炭酸ソーダの存在を必要とす。

然るに此酸性炭酸ソーダの含有量に依りてクリオリットの生成率並に組成は甚大なる影響を受くるものなり。

茲に酸性炭酸ソーダの含有量とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにせんとす。

比重 1.030 の弗化ナトリウム溶液を採り液中の酸性炭酸ソーダの含有量を理論数より 35, 20, 10 % 過剰のもの及び 10, 30, 50, 70, 100 % 過剰に含有せるものを調製し全てこれまでの方法と全様に處理してクリオリットを生成せしめ夫々の生成率並に組成を求めたり。此等の実験結果を示せば次の如し。

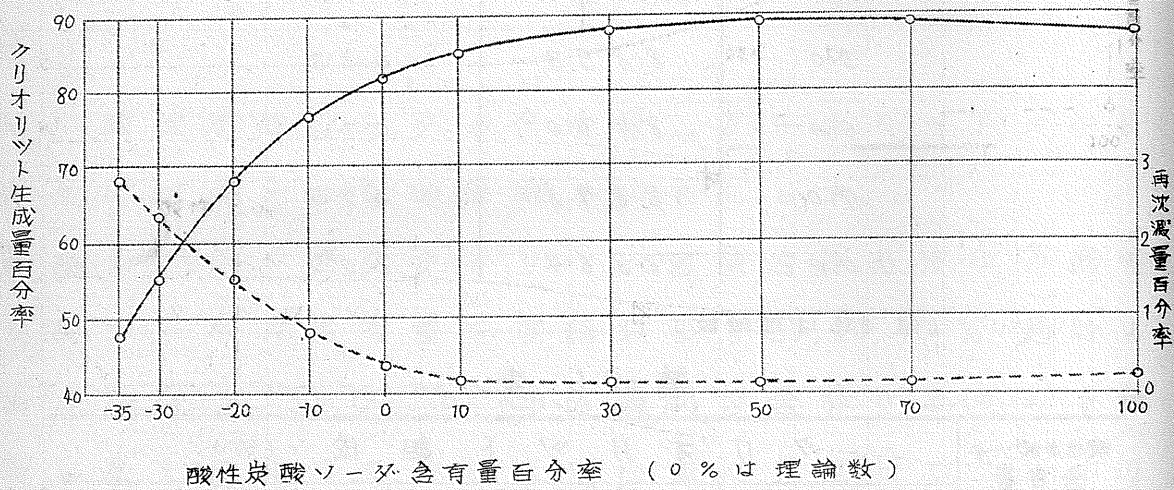
第 25 表

酸性炭酸ソーダ含有量 (%)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
- 35	48.08	2.89
- 20	69.20	1.60
- 10	77.50	0.91
0	87.80	0.37
10	84.82	0.22
30	88.53	0.13
50	89.50	0.13
70	88.78	0.22
100	88.64	0.22

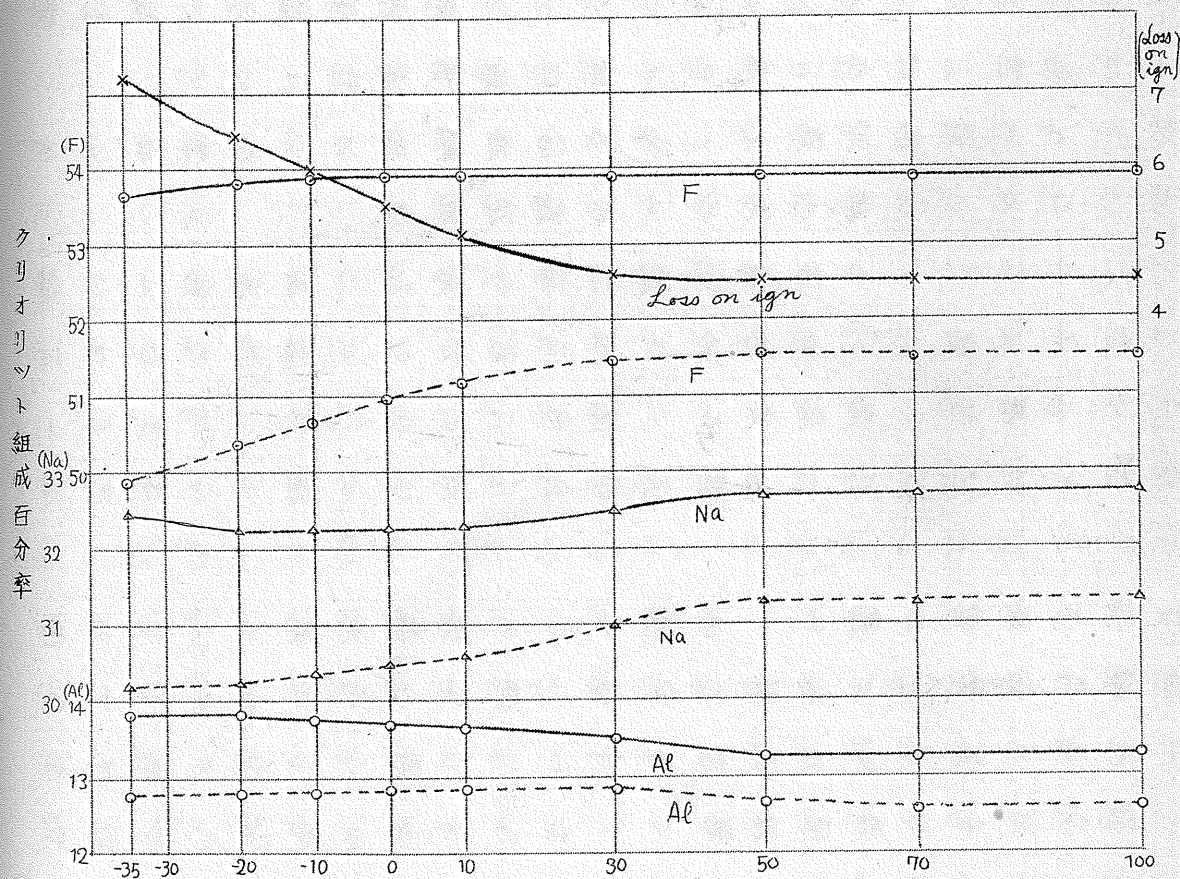
(但 0% は理論数)

第 26 表

酸性炭酸ソーダ含有量 (%)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
- 35	12.85 (13.84)	30.20 (32.53)	49.77 (53.76)	痕 跡	7.18
- 20	12.85 (13.84)	30.30 (32.38)	50.40 (53.89)	"	6.45
- 10	12.88 (13.73)	30.36 (32.27)	50.80 (53.90)	"	5.93
0	12.90 (13.66)	30.50 (32.30)	50.96 (53.97)	"	5.60
10	12.94 (13.65)	30.62 (32.30)	51.26 (53.97)	"	5.20
30	12.88 (13.49)	31.07 (32.57)	51.48 (53.98)	"	4.55
50	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.54 (53.98)	"	4.53
70	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.54 (53.98)	"	4.53
100	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.54 (53.98)	"	4.53



第 22 図



酸性炭酸ソーダ含有量百分率 (0% は理論数)

第 23 図

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

溶液中の酸性炭酸ソータの含有量が理論数より過剰になるに従ひてクリオリツトの生成率減少し理論数より過剰になるに従ひて其生成率増加せり。

然れども酸性炭酸ソータの含有量余りに過剰存する場合に反つて幾分減少する傾向あり。

クリオリツトの沈澱の濾別後の液より再沈澱する量は酸性炭酸ソータの含有量理論数より過剰になるに従ひて増加し理論数より過剰になるに従ひて減少す。然れども50%以上過剰になるに従ひて僅かに増加せり。

此等の実験成績より考察するに酸性炭酸ソータの含有量理論数より過剰になるに従ひてクリオリツトの生成率の減少するは初めアルミン酸ソータを添加した場合液中の酸性炭酸ソータの作用を受けて分解して弗素と結合してクリオリツトを生成沈澱するに至る。

然るに液中酸性炭酸ソータの含有量少量なるを以てアルミン酸ソータと反応して之を分解せしむる量少量となる従つて弗素と結合する量減少するを以てクリオリツトの生成率減少するに至る。

而して分解せずして液中に保有せらるゝ量増加するを以て此等は長時間の間に大気中の炭酸瓦斯の作用

を受け分解して水酸化アルミニウムを主成分とする沈澱生成す。而も此量は酸性炭酸ソーダの含有量少なきもの程多量になるに至る。

然るに液中酸性炭酸ソーダの含有量増加する時はアルミン酸ソーダの分解進捗し弗素と結合する量増加するを以てクリオリツトの生成率増加するに至る。従つて斯くの如き場合は大気中の炭酸瓦斯の作用を受けて沈澱する量は極めて少量なり。

尚液中酸性炭酸ソーダが余りに過剰存在する時はアルミン酸ソーダの分解進捗するも全時に酸性度増大するを以て其分解生成物の幾分は溶解するを以て弗素と結合する量反つて減少す。其結果クリオリツトの生成率も亦減少するに至る。

従つて斯る場合も液中に保有せらるゝ部分が大気中の炭酸瓦斯の作用を受け分解して沈澱を生ず。

是を以て見ればクリオリツトの生成率は酸性炭酸ソーダが理論数より50%前後過剰に含有せる場合最も良好なり。

クリオリツトの組成

此場合生成せしクリオリツトの組成は一般に大なる差異なきも酸性炭酸ソーダの含有量増加するに従ひてアルミニウムの量減少し反対にナトリウム及び弗素の量増加する傾向を認む。

加熱減量は酸性炭酸ソーダの含有量増加するに従ひ

て減少し理論数より50%前後過剰に存する場合よりは最早や変化を認めず。

是を以て見れば酸性炭酸ソーダの含有量は理論数より過剰なる事を要し30~50%過剰に含有せらるゝ場合クリオリツトの生成率高く而も其組成理論数に近き良品を得る事を認めたり。

e) 處理溫度及び時間のクリオリツトの生成率
並に組成に及ぼす影響

以上之迄に於てクリオリツトを生成せしむるに當り常に常溫に於て弗化ナトリウム溶液にアルミン酸ソーダを添加して3時間の後に濾別し洗滌後乾燥してクリオリツトを得たり。

茲に處理溫度及び時間とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。クリオリツトを生成せしむる操作は全て前の場合と全様なるも此場合は試料液を夫々15, 30, 50, 70, 90°Cの各溫度に保ち之にアルミン酸ソーダを作用せしめ1時間後生成せしクリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

又處理時間としては常溫に於て10, 30, 60分間及び3, 5, 20時間放置したる後生成せしクリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

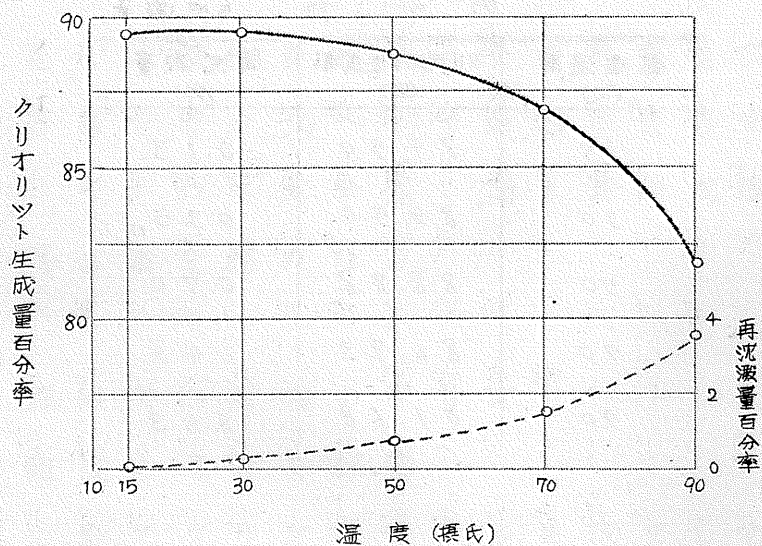
此等の實驗結果を示せば次の如し。

第 27 表

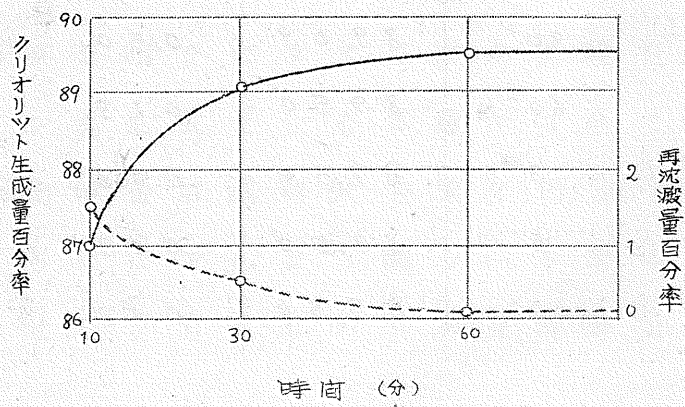
處理溫度 (°C)	クリリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
15	89.50	0.13
30	89.50	0.35
50	88.88	0.70
70	86.93	1.48
90	81.68	3.53

第 28 表

處理時間	クリリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
10分	86.95	1.48
30'	89.09	0.50
60"	89.50	0.13
3時	89.50	0.13
5"	89.50	0.13
20"	89.50	0.13



第 24 図



第 25 図

此等の実験成績を見るに

一般に温度の高き時はクリオリツトの生成率減少し再沈澱量は之に反し増加す。

處理時間は最初の10分間處理せしものゝ生成率最も少なく時間の増加と共に其生成率増加し1時間以上處理するも最早や其生成率増加せず。

即ち温度上昇するに従ひて液中の酸性炭酸ソーダの分解を促すを以て酸性炭酸ソーダとしての含有量減少する結果クリオリツトの生成率減少するに至る。

然れども此等の場合に生成せし各クリオリツトの組成は一般に影響を蒙る事殆どなく何れも平均次の如き値を得たり。

アルミニウム	ナトリウム	弗素	珪酸	加熱減量
12.65 (13.25)	37.28 (32.76)	57.54 (53.98)	痕跡	4.53

是を以て見ればクリオリツトを生成沈澱せしむるには常温に於て1時間以上處理する時は其生成率高く而も組成理論数に近き良品を得る事を認めたり。

第2項 硫酸アルミニウム法

既に製造法の大要の項に於て述べたる如く弗化ナトリウムと硫酸アルミニウムとの反応を利用してクリオリツトを生成せしむる方法にしてアルミン酸ソー

タ法の場合と稍々其趣を異にし必しも液中に酸性炭酸ソーダの存在を必要とせず。單に適量の硫酸アルミニウムを添加するにあり。

然れども實際に此操作を行ふに當りアルミン酸ソーダ法の場合と全様弗化ナトリウム溶液の濃度、硫酸アルミニウムの濃度及び添加量、炭酸ソーダ及び酸性炭酸ソーダの含有量、處理温度、時間等何れもクリオリツトの生成率並に組成に少からず影響を及ぼすものなり。

以下順次其等の影響に就ての実験成績を記述せんとす。

弗化ナトリウム溶液

本実験に使用せる弗化ナトリウム溶液はアルミン酸ソーダ法の場合に使用せしものと全様のものなり。

硫酸アルミニウム

市販化学用結晶硫酸アルミニウムを水に溶解し不溶解物を瀉別せしものにして比重 1.288、 10°C 中 0.5208g アルミニウムを含有す。

a) 弗化ナトリウム溶液の濃度のクリオリツト

の生成率並に組成に及ぼす影響

弗化ナトリウム溶液に硫酸アルミニウムを添加してクリオリツトを生成せしむるに當り弗化ナトリウム溶液の濃度とクリオリツトの生成率並に組成との関

係を明かにすべく次の実験を試みたり。

弗化ナトリウム溶液の比重 1.040, 1.035, 1.030, 1.025, 1.020, 1.015, 1.010 の 7 種の濃度の液を調製し各溶液より一定量の弗化ナトリウムを含む様にエルレンマイヤーフラスコに採り之に比重 1.288 の硫酸アルミニウムの理論数を添加し常温に於て 1 時間處理してクリオリットを生成沈澱せしめ濾別後洗滌し 110°C の乾燥器にて 3 時間乾燥せし後夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

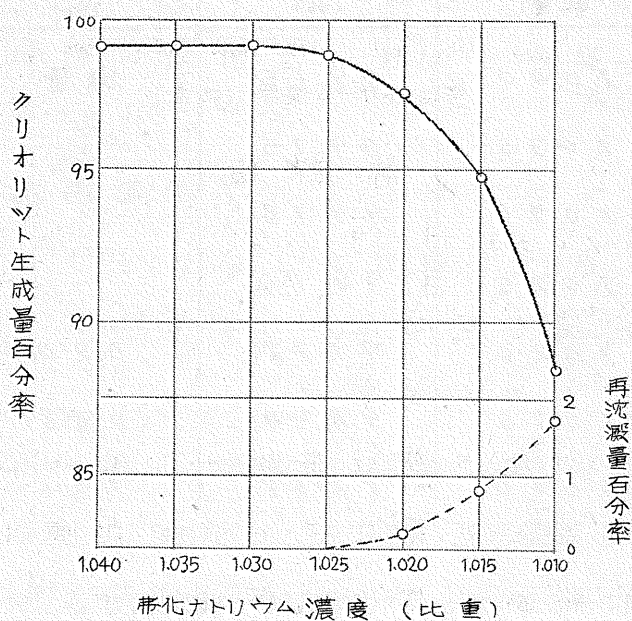
此等の実験結果を示せば次の如し。

第 29 表

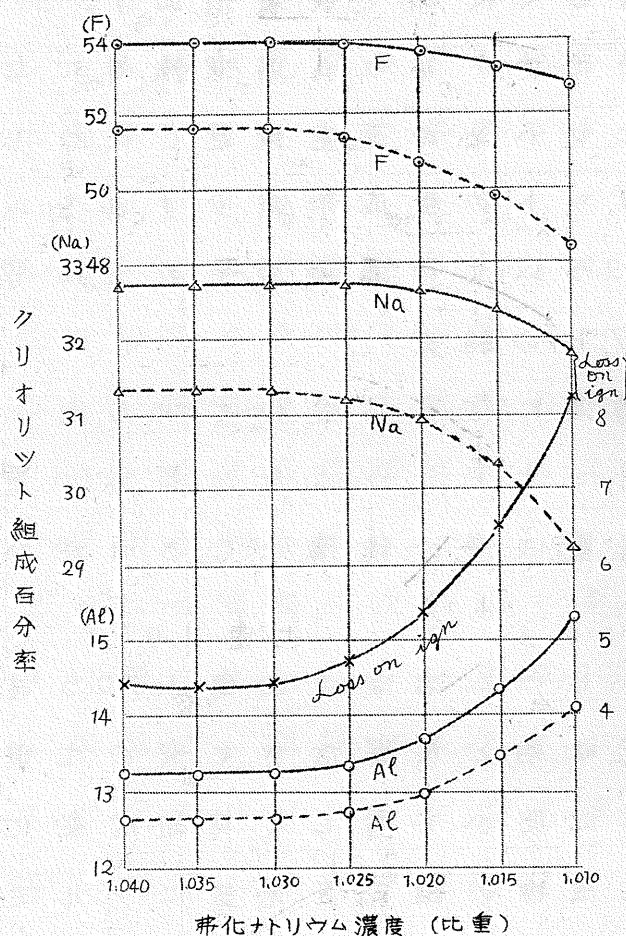
弗化ナトリウム濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
1.040	99.15	微量
1.035	99.15	"
1.030	99.15	"
1.025	99.10	"
1.020	97.88	0.20
1.015	94.94	0.68
1.010	88.58	1.76

第 30 表

弗化ナトリウム 濃 度 (比重)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減重
1.040	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	痕 跡	4.40
1.035	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	"	4.40
1.030	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	"	4.40
1.025	12.74 (13.36)	31.16 (32.70)	51.40 (53.90)	"	4.69
1.020	12.95 (13.67)	30.96 (32.70)	50.70 (53.55)	"	5.33
1.015	13.41 (14.34)	30.22 (32.32)	49.80 (53.26)	"	6.50
1.010	14.09 (15.34)	29.23 (31.83)	48.51 (52.82)	"	8.17



第 26 図



第 27 図

此等の実験成績を見るに

クリオリットの生成率

クリオリットの生成率は希化ナトリウム溶液の比重 1.025 までは殆ど差異なきも液の比重 1.025 以下の稀薄になるに従ひて其生成率減少す。

クリオリット濾別後の濾液より再沈澱する量は液の比重 1.020 になるに及び初めて僅かに見る所にして

液の稀薄になるに従ひて其量増加す。

斯くの如く弗化ナトリウム溶液稀薄になるに従ひて硫酸アルミニウムとの反応減退し従つて反応生成物なるクリオリツトの生成率減少するを以て少くとも液の比重 1.025 以上の濃度のものを必要とす。

クリオリツトの組成

一般に液の稀薄になるに従ひてアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少す。

而して加熱減量は液の稀薄になるに従ひて其量増加す。

即ち弗化ナトリウム溶液の比重 1.025 まではクリオリツトの組成は殆ど差異なきも液の比重 1.025 以下の稀薄になるに従ひて著しく其組成変化す。

而して反応生成物の組成を見るにアルミン酸ソーダ法の場合と全様弗化ナトリウム溶液の濃度の如何にかゝらざる生成物のモル比は何れの場合に於ても弗化ナトリウム 3 モルに対し弗化アルミニウム 1 モルの比に結合せり。

換言すればクリオリツト以外の組成の物質の生成する事なく只單に液の稀薄になるに従ひてクリオリツトに水酸化アルミニウムの混入を来たすのみなり。

而して此等の機構はアルミン酸ソーダの場合と略全様の理に基くものなり。

斯くの如くクリオリツトの生成率並に組成の実験成

績より見ればアルミン酸ソーダ法の場合と全様一般に苛化ナトリウム溶液の濃度高き場合良好にして少くとも液の比重 1.025 以上の濃度のものを必要とす。

6) 硫酸アルミニウムの濃度のクリオリツトの

生成率並に組成に及ぼす影響

苛化ナトリウムに添加すべき硫酸アルミニウムの濃度とクリオリツトの生成率並に組成との関係を明かにすべく次の実験を試みたり。

硫酸アルミニウムの濃度を次の如く変化せしめ前全様比重 1.030 の苛化ナトリウム溶液 100^{cc} を採り常温に於て先きに調製せし硫酸アルミニウムの理論数を夫々添加してクリオリツトを生成沈澱せしめ 1 時間の後濾別洗滌し乾燥して夫々クリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

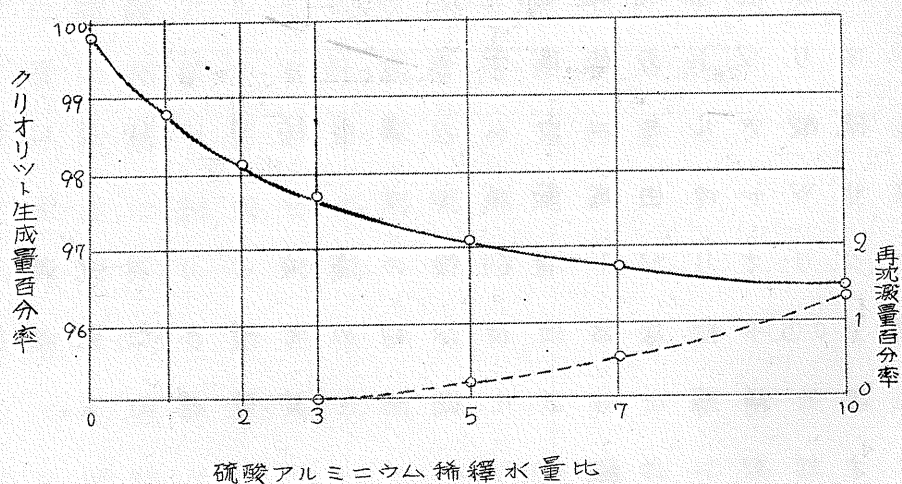
硫酸アルミニウム濃度(比重)	1.288	1.150	1.098	1.074	1.054	1.032
稀釋水量比	1:0	1:1	1:2	1:3	1:5	1:10

第 31 表

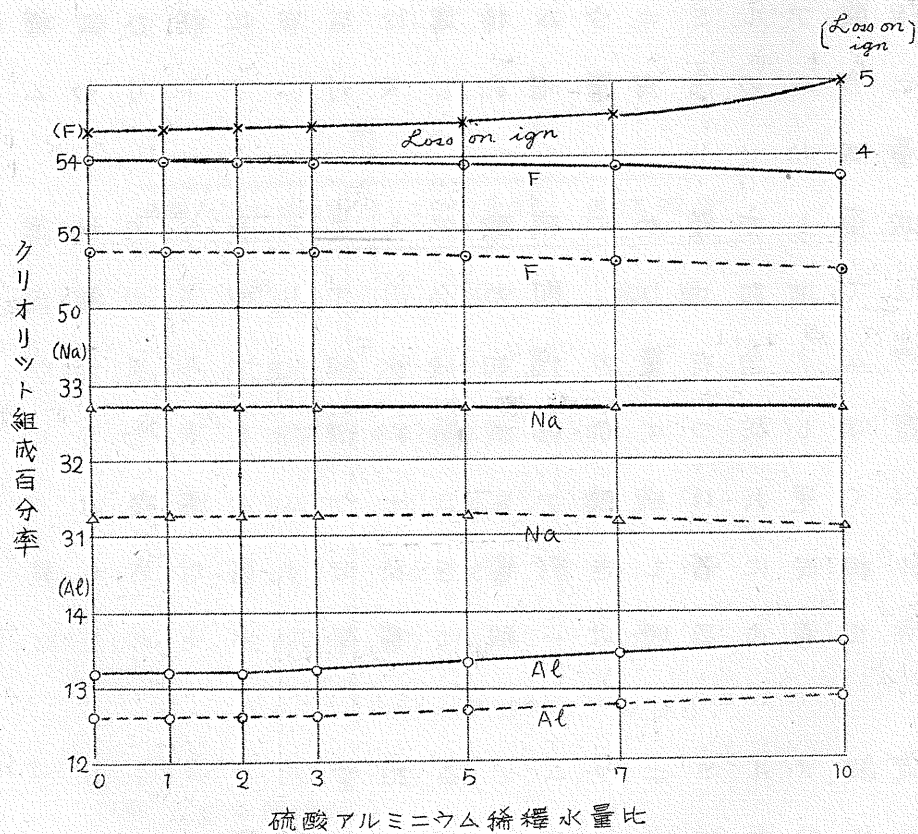
硫酸アルミニウム濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
1.288	99.15	微量
1.150	98.53	"
1.098	98.05	"
1.074	97.40	"
1.054	96.86	0.16
1.032	96.02	1.28

第 32 表

硫酸アルミニウム 濃度 (比重)	グ リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
1.288	12.68 (13.26)	37.30 (32.74)	57.62 (54.00)	痕跡	4.40
1.150	12.68 (13.26)	37.30 (32.74)	57.62 (54.00)	"	4.40
1.098	12.68 (13.26)	37.30 (32.74)	57.62 (54.00)	"	4.40
1.074	12.73 (13.31)	37.28 (32.74)	57.55 (53.93)	"	4.45
1.054	12.80 (13.40)	37.26 (32.74)	57.40 (53.82)	"	4.51
1.032	12.90 (13.58)	37.10 (32.74)	50.99 (53.67)	"	5.01



第 28 図



第 29 図

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率
一般に硫酸アルミニウムの濃度稀薄になるに従ひて
クリオリツトの生成率減少す。

然るにクリオリツト濾別後の濾液より再沈澱する量
は比重 1.054 になるに及び初めて僅かに見る所にし
て其れより稀薄になるに従ひて其量増加す。

クリオリツトの組成

此場合各濃度の硫酸アルミニウムにて生成せしめた
るクリオリツトの組成を見るに一般に大なる差異な
きも硫酸アルミニウム稀薄になるに従ひて僅かにア
ルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗
素の量減少せり。

加熱減量も亦僅かに硫酸アルミニウムの稀薄になる
に従ひて増加せり。即ちクリオリツトの組成中アル
ミニウムの含有量の増加は水酸化アルミニウムの混
在を意味し従つて加熱減量の増加を来たすに至る。
是を以て見れば硫酸アルミニウムの濃度はクリオリ
ツトの組成に著しき影響を及ぼす事なきも其生成率
をも併せ考ふる時は一般に濃厚なるものを必要とす。

c) 硫酸アルミニウムの添加量のクリオリツト

の生成率並に組成に及ぼす影響

之迄の実験に於てはクリオリツトを生成せしむるに

當り常に硫酸アルミニウムを液中の帯化ナトリウムの含有量に相當する計算量を添加せり。

偕て茲に硫酸アルミニウムの添加量とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。

即ち比重 1.030 の帯化ナトリウム溶液 100^{cc} を採り常溫に於て比重 1.288 の硫酸アルミニウムを理論数より 10, 5% 過剰及び 5, 10, 20, 30% 過剰に添加して 1 時間處理せし後生成せしクリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の實驗成績を示せば次の如し。

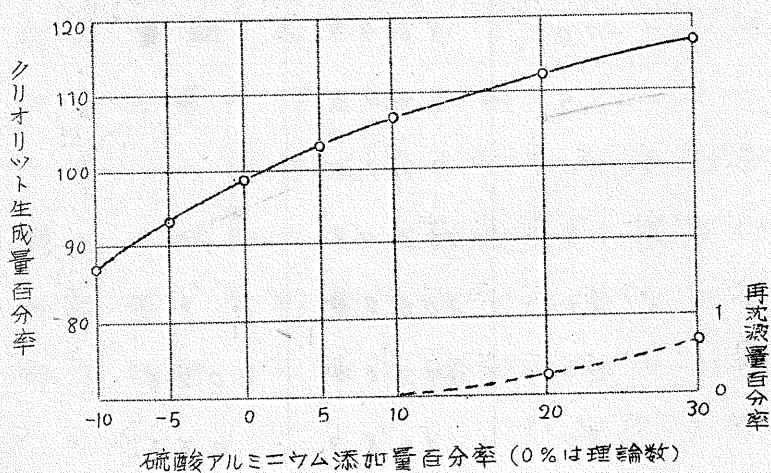
第 33 表

硫酸アルミニウム添加量 (%)	クリオリット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
- 10	86.49	微量
- 5	94.05	"
0	99.15	"
5	103.08	"
10	106.20	"
20	112.00	0.26
30	116.83	0.66

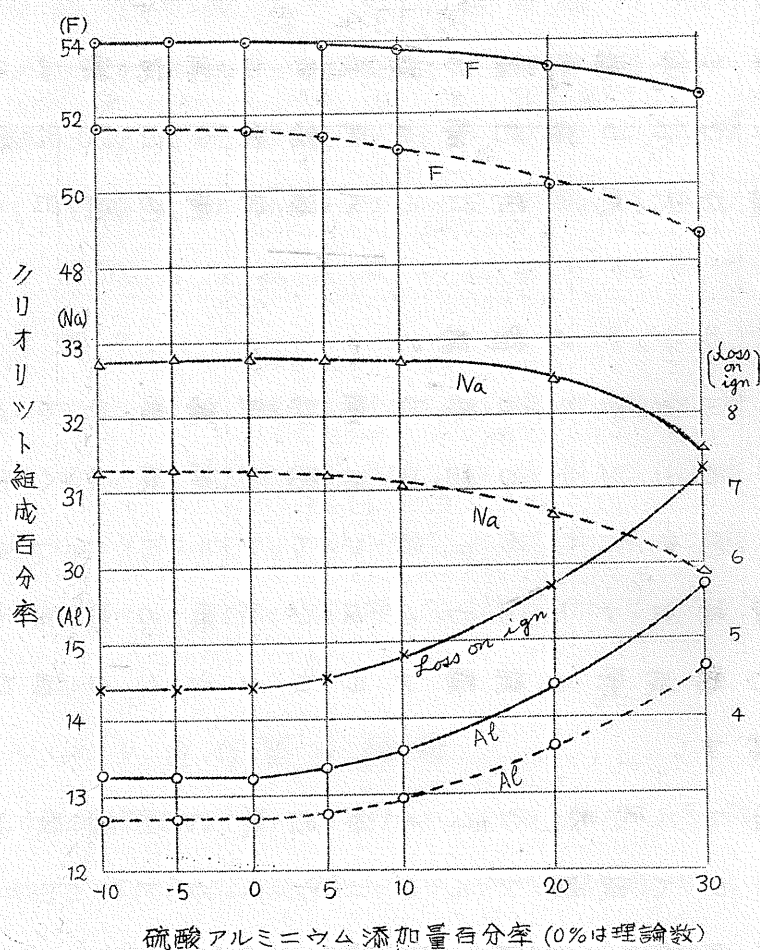
(但、0% は理論数)

第 34 表

硫酸アルミニウム 添加量 (%)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
-10	12.68 (13.26)	31.03 (32.74)	51.62 (54.00)	痕 跡	4.40
-5	12.68 (13.26)	31.03 (32.74)	51.62 (54.00)	"	4.40
0	12.68 (13.26)	31.03 (32.74)	51.62 (54.00)	"	4.40
5	12.72 (13.34)	31.25 (32.70)	51.38 (53.88)	"	4.65
10	13.00 (13.66)	31.70 (32.68)	51.05 (53.65)	"	4.85
20	13.65 (14.47)	30.70 (32.50)	50.10 (53.12)	"	5.70
30	14.68 (15.84)	29.23 (31.55)	48.73 (52.60)	"	7.36



第 30 図



此等の実験成績を見るに

クリオリットの生成率

クリオリットの生成率は硫酸アルミニウムの添加量の増加するに従ひて其量増加す。而して表中100%以上の数値を得るはクリオリットの組成を見れば明かなる如く液中の弗素に相等する以上のアルミニウムの添加に依り一部は液中の中性炭酸ソーダの存在に依りて水酸化アルミニウムとして沈澱し来たるを

以てなり。

クリオリット濾別後の濾液より再沈澱する量は硫酸アルミニウムの添加量が理論数より20%過剰の場合初めて僅かに見る所にして添加量の増加と共に其量増加す。

クリオリットの組成

硫酸アルミニウムの添加量が理論数までの過剰の場合はクリオリットの組成は殆ど差異なく良好なるも其れより過剰になるに従ひてアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。而して加熱減量は硫酸アルミニウムの添加量の増加と共に増す。

即ち硫酸アルミニウムの添加量が理論数より過剰になるに従ひて硫酸アルミニウムのアルミニウムが結合すべき弗素に相當する量以上に過剰に存するを以て液中の炭酸ソーダの存在に依りて分解せられ余分のアルミニウムは水酸化アルミニウムとして沈澱しクリオリットに混入する結果にして従つて加熱減量も亦之がため増加するに至る。

是を以て見れば硫酸アルミニウムの添加量は理論数又は少しく夫以下の場合に於てのみクリオリットの組成正しき良品を得る事を認めたり。

d) 中性及酸性炭酸ソーダの含有量のクリオリ

ツトの生成率並に組成に及ぼす影響

本研究実験に使用せる弗化ナトリウム溶液は既に記述せし如く珪弗化ナトリウムを結晶炭酸ソーダにて処理せしものなるを以て液中には中性及び酸性炭酸ソーダを含有す。

又硫酸アルミニウム法に於ては液中酸性炭酸ソーダの存在を必要とせざれば茲に中性及び酸性炭酸ソーダの含有量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

1) 炭酸ソーダ含有量の影響

比重 1.030 の弗化ナトリウム溶液 100° を採り此溶液中に次の如き割合に炭酸ソーダを含有せしめ前全様常温に於て比重 1.288 の硫酸アルミニウムを夫々理論数を添加して1時間の後生成せしクリオリツトを濾別洗滌後乾燥して夫々クリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

弗化ナトリウム溶液 100° 中の炭酸ソーダ (g)	0.1590	0.3075	0.5000	1.0000	1.5000	2.0000
弗化ナトリウム溶液 100° 中の酸性炭酸ソーダ (g)	1.2026	1.3188	1.3188	1.3188	1.3188	1.3188

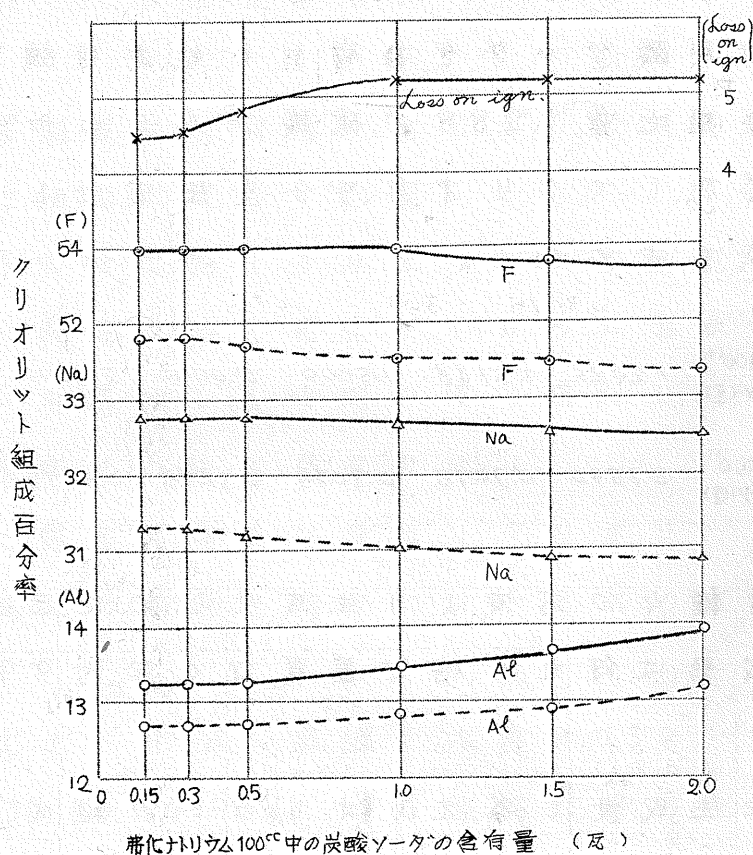
此等の場合の各クリオリツトの生成率は殆ど何れも

差異なく平均 99.15% に達せり。

然るに此場合の各クリオリットの組成は次に示す如く僅かに変化せり。

第 35 表

弗化トリウム溶液 100 ^{cc} 中の炭酸ソーダ 含有量 (g)	クリオリット組成 (%)				
	Al	Na	F	SiO ₂	加熱減量
0.1590	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	痕跡	4.40
0.3075	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	"	4.40
0.5000	12.62 (13.26)	31.14 (32.74)	51.38 (54.00)	"	4.86
1.0000	12.80 (13.49)	31.00 (32.74)	51.02 (53.80)	"	5.18
1.5000	12.90 (13.60)	30.90 (32.58)	51.00 (53.78)	"	5.18
2.0000	13.20 (13.92)	30.85 (32.54)	50.74 (53.52)	"	5.21



第 32 図

一般に弗化ナトリウム溶液中の炭酸ソーダの含有量に依りてクリオリットの組成は著しき影響を受けざるも100°C中1g以上含有せらるゝに至り僅かにアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少す。即ちクリオリット中に水酸化アルミニウムの混入を来たす。

2) 酸性炭酸ソーダの含有量の影響

比重 1.030 の弗化ナトリウム溶液 100^{cc} 中に次の如き割合に酸性炭酸ソーダを含有せしものを調製し之に全て前と全様比重 1.288 の硫酸アルミニウムを夫々理論数を添加してクリオリットを生成せしめ其生成率並に組成を求めたり。

弗化ナトリウム溶液 100 ^{cc} 中の酸性炭酸ソーダ (g)	1.2026	1.3188	1.5000	2.0000	2.5000
--	--------	--------	--------	--------	--------

弗化ナトリウム溶液 100 ^{cc} 中の炭酸ソーダ (g)	0.1590	0.3075	0.3075	0.3075	0.3075
--	--------	--------	--------	--------	--------

斯くの如き種々の溶液より生成せしめたるクリオリットの生成率は何れも殆ど差異なく平均 99.15% に達せり。

尚此場合に生成せし各クリオリットの組成を求めたるに本実験に供せし範囲内に於ては何れも殆ど差異なく平均次の如き数値を得たり。

アルミニウム	ナトリウム	弗素	珪酸	加熱減量
12.68	31.30	51.62	痕跡	4.40
(13.26)	(32.74)	(54.00)		

此等の実験成績より見るに弗化ナトリウム溶液中に含有せらるゝ炭酸ソーダ及び酸性炭酸ソーダの量に多少の増減あるも殆どクリオリットの生成率並に組成に影響を及ぼす事なく本法に依りて製造せし弗化ナトリウム溶液は何等の考慮なく硫酸アルミニウム

法を使用して良好なる結果をもたらす事を認めたり。

e) 處理溫度及び時間のクリオリットの生成率

並に組成に及ぼす影響

以上の各実験に於てクリオリットを生成せしむるに當り常に常溫に於て弗化ナトリウム溶液に硫酸アルミニウムを添加し1時間の後に濾別してクリオリットの生成率並に組成を求めたり。

偕て茲に處理溫度及び時間とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

即ち弗化ナトリウム溶液(比重 1.030) 100^{cc}を採り之を 15, 30, 50, 70, 90^{°C}の各溫度に保ち之に比重 1.288の硫酸アルミニウムを理論数添加し1時間の後沈澱を濾別洗滌後乾燥して生成せしクリオリットの生成率並に組成を求めたり。

又時間の影響としては常溫に於て前同様の處理をなし 10, 30, 60, 300 分間夫々保ち後生成せしクリオリットの生成率並に組成を求めたり。

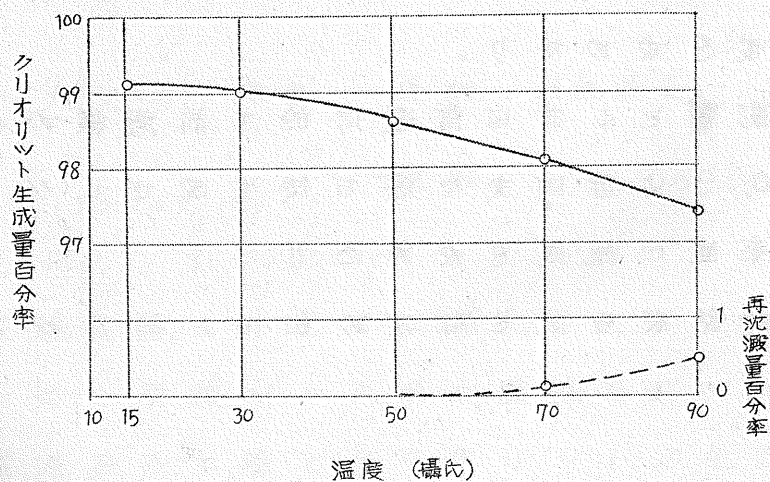
此等の実験結果を示せば次の如し。

第 36 表

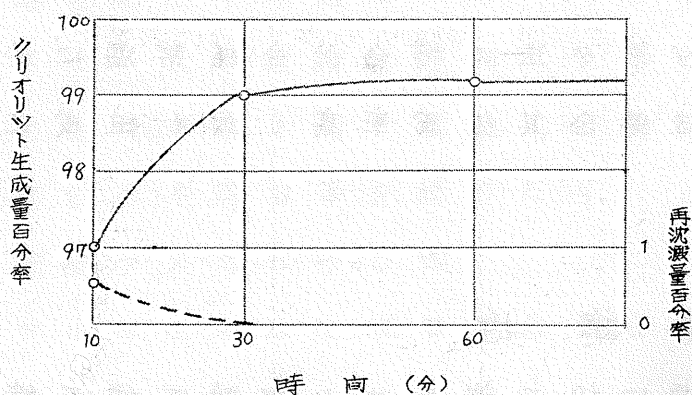
處理温度 (°C)	クリオソット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
15	99.15	微量
30	99.06	"
50	98.69	"
70	98.15	0.70
90	97.42	0.45

第 37 表

處理時間 (min)	クリオソット生成率 (%)	再沈澱量 (%)
10	97.09	0.5
30	99.02	微量
60	99.15	"
300	99.15	"



第 33 図



第 34 図

斯くの如く一般に處理温度高き時はクリオリットの生成率減少す。

而してクリオリット濾別後の濾液より再沈澱する量は 70°C 以上に於て初めて僅かに見る。

處理時間は 60 分までは時間の増加と共にクリオリットの生成率増加するも其れ以上になるも最早や生成率に増加なし。

而して再沈澱する量も 30 分迄に於て見る所なるも其れ以上に於ては殆どなし。

斯くの如く種々の状況の下に於て生成せしクリオリットの組成を求めたるに何れも殆ど差異なく平均次の如き組成のものを得たり。

アルミニウム	ナトリウム	弗素	珪酸	加熱減量
12.68	37.30	57.62	痕跡	4.40
(13.26)	(32.74)	(54.00)		

是を以て見ればクリオリットを生成せしむる場合はアルミン酸ソーダ法の場合と同様常温に於て1時間以上處理する場合其生成率高く而も組成正しき良品得らるべし。

第3項 總括

以上本節各項に於て詳述せし実験成績を總括せば次の如し。

即ち弗化ナトリウム溶液よりクリオリットを生成せしむるに當りアルミン酸ソーダ法及び硫酸アルミニウム法に就きて研究せり。

1) アルミン酸ソーダ法

アルミン酸ソーダにてクリオリットを生成せしむる場合弗化ナトリウム溶液の濃度、添加すべきアルミン酸ソーダの濃度及び添加量、クリオリットの生成に必要な酸性炭酸ソーダの含有量並に處理温度、時間等のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響を究明せり。就中弗化ナトリウム溶液の濃度、アルミン酸ソーダの添加量、酸性炭酸ソーダの含有量等の及ぼす影響甚大なる事を明かにせり。

此等の実験成績を綜合して弗化ナトリウム溶液の比重 1.030 以上のものを使用し液中理論数より 30 ~ 50 % 過剰に酸性炭酸ソーダを含有

せる場合に於て常溫にて可及的濃厚なる硫酸アルミニウムを理論数添加せし場合クリオリットの生成率高く而も其組成理論数に近き良好なるものを得る事を認めたり。

2) 硫酸アルミニウム法

硫酸アルミニウムに依る場合も全様種々の影響を究明せり。

而して比重 1.025 以上の弗化ナトリウム溶液を使用し常溫に於て可及的濃厚なる硫酸アルミニウムを理論数添加せし場合クリオリットの生成率最も高く而も其組成理論数に近き良好なるものを得る事を認めたり。

而して液中の炭酸ソーダ及び酸性炭酸ソーダの含有量に多少の増減あるもクリオリットの生成率並に組成に殆ど何等の影響なき事を認め本法にて製造せし弗化ナトリウム溶液を其儘硫酸アルミニウム法にも利用し得る事を認めたり。

第 3 章

螢石よりクリオリツト の製造に関する研究

第1節 弗化ナトリウムの生成

第1項 弗化石灰の分解

a) 弗化石灰と芒硝との反応に依る弗化ナトリ ウムの生成

弗化石灰の芒硝に依る分解に就ては嘗て Berthier⁽²⁷⁾氏が定性的に熔融處理の反応に就て研究せり。然れども定量的に弗化石灰の芒硝による分解がどの程度に進み従つて反応生成物なる弗化ナトリウムがどの程度に生成せしかに就きては明かならず。

先づ此關係を明かにすべく即ち弗化石灰の芒硝に依る分解にて生成する弗化ナトリウムの生成率を求めんため次の実験を試みたり。

弗化石灰 1 モルに対し脱水芒硝を 1, 2, 3, 5, 7, 10 モル比に混和せしものを白金坩堝にて熔融せり。

但弗化石灰の使用單位を 1 与とす。而して芒硝は之に準ず。

熔融溫度は芒硝の熔融点より稍々高く 900°C 前後にて行ひ熔融状態に 5 分間保ち放冷後水 100°C を加へ、 70°C の温浴上にて抽出す。

全部坩堝より溶出せし後濾別し弗化ナトリウムの生成率を求めたり。

此等の実験成績を示せば次の如し。

第 38 表

モル比 $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4$	生成率 (%)	
	NaF	Na_2SO_4
1 : 1	1.93	76.20
1 : 2	2.78	79.11
1 : 3	3.89	81.02
1 : 5	6.48	84.50
1 : 7	9.60	87.02
1 : 10	14.50	88.80

上記の表を見れば明かなる如く弗化石灰の分解は芒硝のモル数の増加に従ひて促進せらる。即ち反応生成物なる弗化ナトリウムの量増加す。

然れども弗化石灰 1 モルに対し芒硝 10 モルを使用するも弗化ナトリウムの生成率は僅かに 14.50 % に過ぎず。

是を以て見れば弗化石灰は芒硝のみにては分解極めて不完全なるを以て實際上面白からざる事と考へらる。

6) 弗化石灰と芒硝及び木炭との反応に依る弗化ナトリウムの生成

弗化石灰は芒硝のみにては分解極めて不完全なるを以て之に木炭末を混和して處理せし場合弗化石灰の分解はどの程度まで促進せらるゝや即ち弗化ナトリウムの生成率は如何なる影響を受くるものなりやを明かにすべく次の実験を試みたり。

弗化石灰 1 モルに対し芒硝 1 ~ 10 モル、木炭 1 ~ 13 モル比の各種の混和物に就き弗化ナトリウムの生成率を求めたり。

即ち弗化石灰の使用單位として 1 g を採り芒硝及び木炭は之に準じて混和せしものをニツケル坩堝に採り蓋をなしバーナー上にて靜かに熔融す。混和物溶融せば発泡するを以て此発泡の止む迄全状態に係ち約 5 分間の後其儘放冷し 100°C の水を加へて 70°C の温浴上にて抽出せり。

處理物全部坩堝より溶出せし後濾別し弗化ナトリウム及び全時に生成溶出せし硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ及び芒硝等の量を夫々定量せり。

本実験に於て木炭のモル数少なき場合に於てはニツケル坩堝を使用し得るも木炭のモル数増加する時はニツケル坩堝の侵蝕を来たすが故に耐火磁製坩堝を使用せり。

予備実験に依りて耐火磁製坩堝の侵蝕殆どなくために珪酸の混入する事殆どなきを以て本研究に於てはニツケル坩堝と全様適宜之を使用せり。

尚此處に使用せし木炭の灰分は1.80%なり。

此等の実験成績を示せば次の如し。



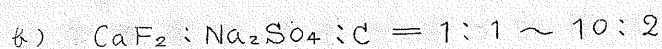
第 39 表

モル比	生成率 (%)					
	$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1 : 1 : 1		11.41	43.50	4.10	1.18	4.26
1 : 2 : 1		14.40	58.12	2.52	1.02	3.65
1 : 3 : 1		16.62	69.89	1.68	0.94	3.20
1 : 5 : 1		19.50	77.51	1.05	0.76	2.00
1 : 7 : 1		22.50	80.49	0.60	0.65	1.25
1 : 10 : 1		30.12	84.00	0.46	0.50	0.56

備考

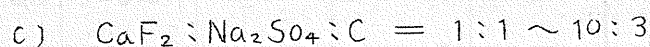
表中 Na_2SO_4 の生成率とあるは未反応の芒硝及び反応中生成せし少量の芒硝の含量の百分率なり。

Na_2S , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 の生成率は一定量の芒硝より夫々生成する理論数に対する百分率を意味す。以下本書中生成率とあるは総て此意味なり。



第 40 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 2	23.50	3.20	6.70	3.17	17.04	0.179
1 : 3 : 2	27.32	52.48	4.28	1.75	8.20	0.41
1 : 5 : 2	30.65	66.22	3.40	1.24	3.70	0.15
1 : 7 : 2	34.82	73.50	2.82	0.89	1.80	0.15
1 : 10 : 2	49.19	80.10	2.48	0.62	0.56	0.15



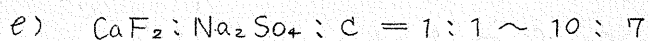
第 41 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 3	27.70	3.00	8.67	4.13	22.72	2.20
1 : 3 : 3	36.62	38.78	6.45	2.50	11.80	1.20
1 : 5 : 3	42.05	56.10	5.42	1.63	5.50	0.68
1 : 7 : 3	46.60	66.00	4.95	1.11	2.20	0.46
1 : 10 : 3	60.50	76.52	4.68	0.81	0.80	0.40



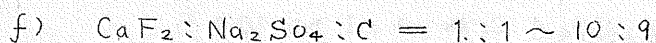
第 42 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 5	34.50	3.00	11.04	4.13	27.46	6.60
1 : 3 : 5	42.89	3.20	8.62	3.25	15.10	4.20
1 : 5 : 5	50.20	23.12	7.70	2.30	7.60	2.60
1 : 7 : 5	57.52	50.20	7.40	1.74	3.10	1.58
1 : 10 : 5	71.50	60.85	7.33	1.29	1.12	0.62



第 43 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 7	33.80	3.00	14.82	4.13	31.23	9.46
1 : 3 : 7	48.52	3.00	13.58	3.82	18.30	6.60
1 : 5 : 7	56.25	12.50	12.94	3.30	9.50	4.40
1 : 7 : 7	65.00	28.29	12.50	2.90	4.00	2.60
1 : 10 : 7	82.20	48.20	12.00	2.55	1.20	1.00



第 44 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 9	29.80	2.90	17.50	4.73	33.00	17.83
1 : 3 : 9	53.50	3.00	17.50	4.28	21.00	7.90
1 : 5 : 9	61.80	7.41	18.00	3.95	12.50	5.60
1 : 7 : 9	73.83	16.52	19.00	3.65	6.10	3.70
1 : 10 : 9	90.20	36.50	21.50	3.30	3.04	2.20



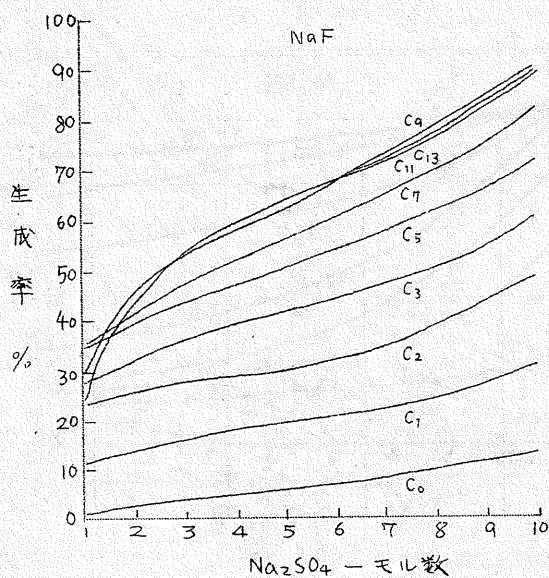
第 45 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 11	25.50	3.00	17.50	4.73	34.08	17.52
1 : 3 : 11	53.32	2.90	18.22	4.40	23.00	8.30
1 : 5 : 11	62.00	7.05	19.85	4.15	15.40	6.28
1 : 7 : 11	72.63	14.30	22.40	3.98	10.00	5.20
1 : 10 : 11	89.82	34.84	25.90	3.80	5.20	3.60

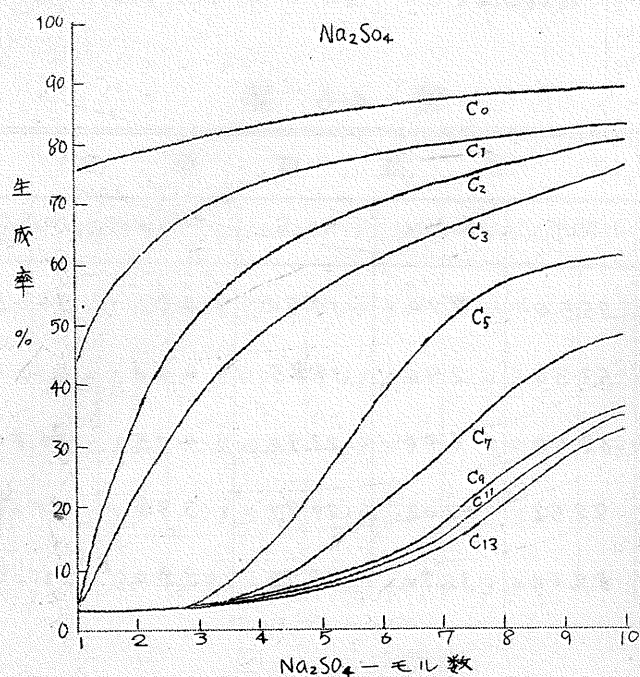
h) $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 1 \sim 10 : 13$

第 46 表

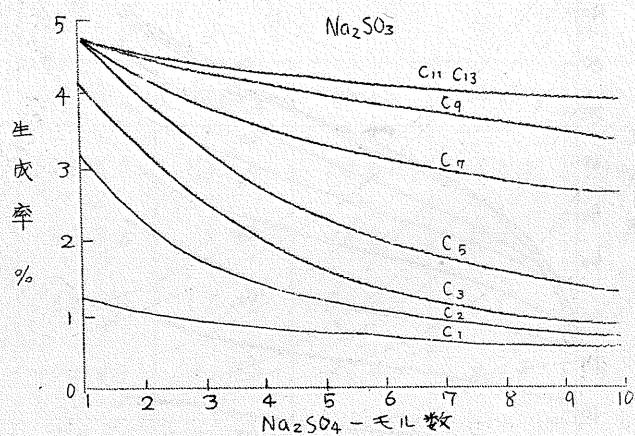
モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 13	25.50	2.90	17.50	4.73	34.08	9.86
1 : 3 : 13	53.30	2.90	19.85	4.40	24.00	8.87
1 : 5 : 13	62.00	6.40	23.90	4.15	16.80	8.28
1 : 7 : 13	72.52	12.02	29.21	3.98	11.66	7.89
1 : 10 : 13	89.00	32.80	33.72	3.80	6.60	7.64



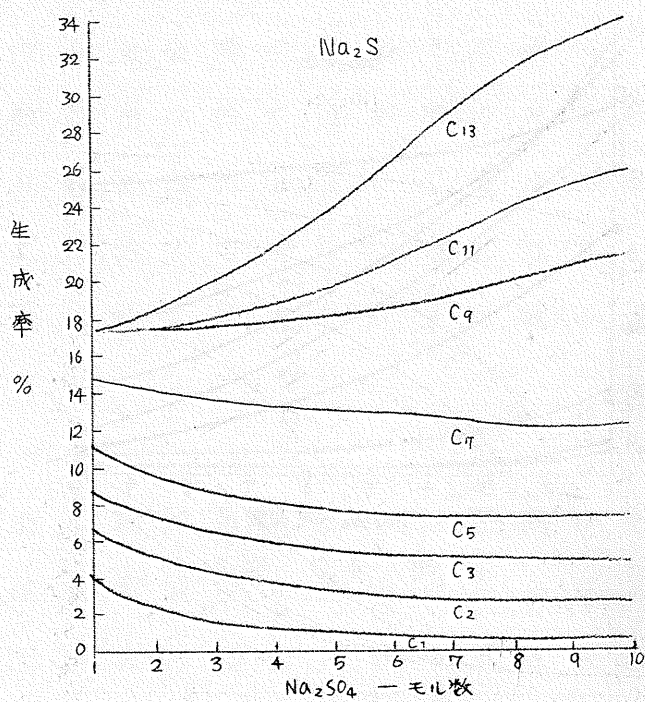
第 35 図



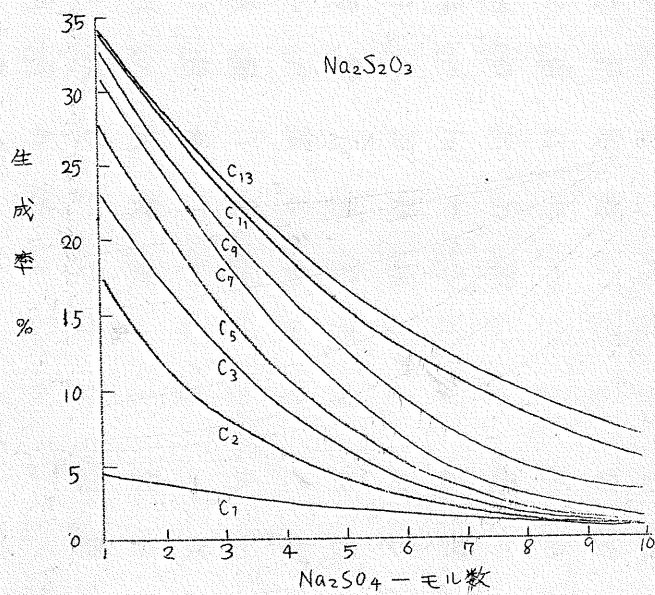
第 36 图



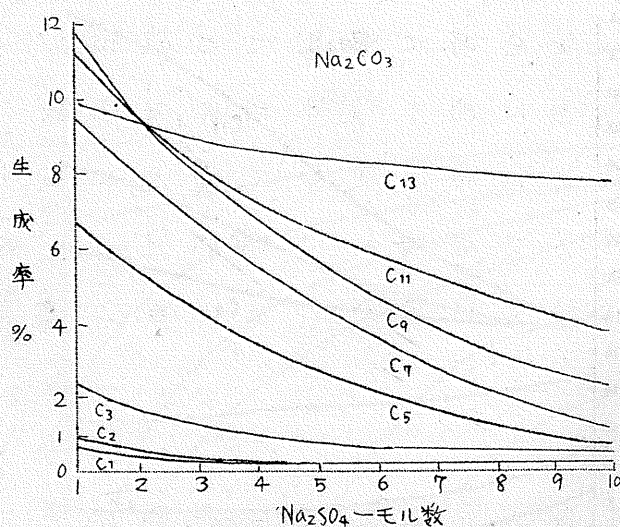
第 37 图



第 38 図



第 39 図



第 40 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は木炭の全一モル数の系に於ては何れも芒硝のモル数の増加と共に増し芒硝の全一モル数の系に於ては一般に木炭のモル数の増加と共に増す。然れども木炭のモル数9モル以上になるに及び反つて(僅少なれども)減少する傾向を認む。

芒硝

全時に溶出せる芒硝は木炭のモル数全一の系に於ては始めの芒硝のモル数の増加と共に増し芒硝の全一モル数の系に於ては木炭のモル数の増加に従ひて其量減少す。

硫化ソーダ

弗化ナトリウムと全時に溶出せる硫化ソーダは木炭の全一モル数の系に於ては木炭のモル数7モルまでは芒硝のモル数の増加に従ひて僅かに減少するも木炭7モル以上に於ては反対に増加せり。又芒硝の全一モル数の系に於ては木炭のモル数の増加と共に其生成率増加す。

亜硫酸ソーダ

木炭の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加に従ひて其生成率減少し芒硝の全一モル数の系に於ては木炭のモル数の増加と共に其生成率増加す。

チオ硫酸ソーダ

木炭の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加するに従ひて其生成率減少し芒硝の全一モル数の系に於ては反対に木炭のモル数の増加と共に其生成率増加す。

炭酸ソーダ

木炭の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加するに従ひて何れも其生成率減少し芒硝の全一モル数の系に於ては一般に木炭のモル数の増加と共に増す。

然れども芒硝1モルの系の場合のみ木炭9モル以上になるに及び及つて(僅少なれども)減少す。

斯くの如き実験成績より考察するに單に弗化石灰と

芒硝との反応の場合に於ても芒硝のモル数の増加と共に僅かに弗化ナトリウムの生成率の増加する事は既に記述せり。

然るに此等の場合は木炭の混和に依りて熔融處理中に硫化ソーダ生成し之がため弗化石灰の分解促進せられ其結果弗化ナトリウムの生成率増加す。而も芒硝のモル数の増加と共に硫化ソーダの生成率増加するが故に弗化ナトリウムの生成率は芒硝のモル数の増加と共に増すものと解せらる。

尚硫化ソーダの弗化石灰に対する分解作用に就きては後の項に於て詳述せん。

又木炭のモル数の増加の場合も全様硫化ソーダの生成率増加する結果弗化ナトリウムの生成率増加するものと解し得べし。

芒硝の全一モル数の系に於て木炭のモル数の増加と共に弗化ナトリウムの生成率増加する結果之に消費せらるゝ芒硝の量増すを以て未反応として残る芒硝の量は減少す。全時に芒硝の還元生成物なる硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の生成率も増加するを以て未反応として残る芒硝の量は更に減少し弗化ナトリウムの生成率に比し遙かに減少するものと解せらる。

又木炭の全一モル数の系の場合芒硝の増加と共に弗化ナトリウムの生成率増加するにかゝらず未反応

として残る芒硝の量の増加するは一般に硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の生成率減少し芒硝としてのみ残存するを以て弗化ナトリウムの生成率に比し少量の芒硝は其儘残存するためと解せらる。

既に記述せし如く熔融處理物を水にて抽出せし場合弗化ナトリウム及び未反応として残る芒硝以外に硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等溶出せり。

即ち弗化石灰を芒硝及び木炭にて熔融せし場合木炭の存在に依りて芒硝は還元せられ硫化ソーダ生成す。此反応は實際芒硝より硫化ソーダの製造工場に於て見る所にして硫化ソーダの生成に附隨して亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等を生ず。

亜硫酸ソーダ及びチオ硫酸ソーダ等の生成に關し嘗て Budonikoff⁽²⁸⁾ 氏は一旦生成せし硫化ソーダが空氣の酸化に依りて亜硫酸ソーダを生ずるものにして還元反応は芒硝より直接硫化ソーダに進むものなりと主張せり。

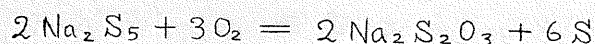
然れども出来る太空氣の酸化を防ぐも亜硫酸ソーダの中間体の生成は依然避け難く亜硫酸ソーダ等は還元中間体の残存せしものと考へられたり。

尚亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の生成に關して種々の説あるも茲には其主なるもの

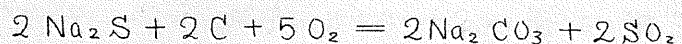
のみを記述せん。

H. Schäppi 氏⁽²⁹⁾は一般に硫化アルカリは熔融の際に酸化せられて硫化物は亜硫酸塩に変化し最後に硫酸塩に変化する事を主張せり。

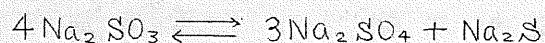
H. C. Jones 氏⁽³⁰⁾は比際より硫化物の生成に於て空気の酸化に依りて容易にナトリウム硫酸ソーダに変化する事を主張せり。



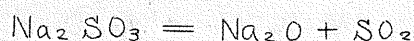
J. Pedder 氏⁽³¹⁾は生成せし硫化ソーダは更に木炭と作用して炭酸ソーダに変化する事を認めたり。



F. Förster & Kubel 氏⁽³²⁾等に依れば生成せし亜硫酸ソーダは 600°C に於て熱分解して



となり 900°C 以上に於ては

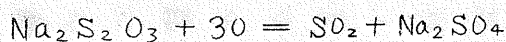


に分解す。

而して $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の場合其速度最も速かにして、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ の時最も緩慢なる事を報告し更に空気中に於ては無水亜硫酸ソーダは 100°C にて15日間も安定なるも 120°C に於ては芒硝と亜硫酸瓦斯とに分解す。即ちかゝるソーダ塩は常に微量の硫黄を含有せり。

先づ第一に恐らく硫黄とナトリウム硫酸ソーダに変化し更

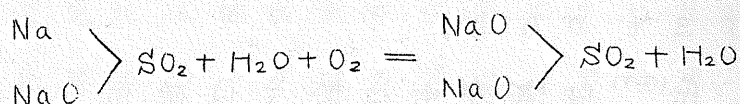
に空氣の酸化に依りて後者は芒硝と亜硫酸瓦斯とに
 变化するものなるべしと考へたり。



A. Lumière & A. Seyewitz 氏⁽³³⁾等は亜硫酸ソーダは空氣中
 にては 100°C にては变化せざるも濕潤せる空氣中に
 ては 15°C にても速かに酸化する事を報告せり。

G. Moureau & C. Dufraisse 氏⁽³⁴⁾等は多くの硫化物の存在
 は亜硫酸ソーダの酸化を促進する事を認めたり。

E. Divers & T. Schimadu 氏⁽³⁵⁾等は亜硫酸ソーダの酸化を



にて示し

N. R. Dhar & R. M. Purkayastha 氏⁽³⁶⁾等は



にて表はせり。

斯くの如く硫化ソーダの分解、亜硫酸ソーダ、チオ
 硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の生成機構に關し諸説あ
 り。

余は此間の機構を詳細に究明せざるも後の第2項及
 び第3項の実験に依りて此間の關係を窺知する事を
 得たり。之を要するに芒硝の還元に依りて硫化ソー
 ダ等生成し之が熔融中空氣の酸化に依りて亜硫酸ソー
 ダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等に分解する事
 は容易に首肯し得べし。本研究実験の場合に於ても

全樣螢石の芒硝及び木炭に依る熔融處理の際硫化ソーダ生成しこの生成に附隨して主として硫化ソーダの空氣に依る酸化によりて一部分分解して亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、芒硝等を生成するものと解し得べし。

而も本研究に於ては熔融處理物を溫湯にて抽出せしかば少量の硫化ソーダを含有せる溶液を得べし。

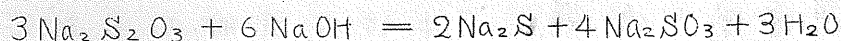
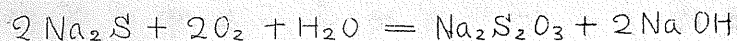
然るに硫化ソーダの溶液は非常に分解し易く空氣又は炭酸瓦斯に依りて容易に分解せられチオ硫酸ソーダ等に酸化するものなり。

E. Mitscherlich 氏⁽³⁷⁾は溶液中に於ては硫化ソーダの半分はチオ硫酸ソーダに残りの半分は炭酸ソーダに変化する事を主張せり。

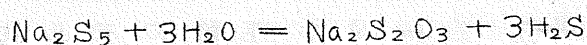
W. Gossage 氏⁽³⁸⁾は蒸氣によりても容易に分解して苛性ソーダの生成する事を報告せり。



G. Lunge 氏⁽³⁹⁾は硫化ソーダ溶液の空氣中に於ける酸化作用を研究し酸化せらるゝ道徑を2段に考へたり。即ち稀薄なる硫化ソーダ溶液はたとへ煮沸するもチオ硫酸ソーダ以上のものに変化せざるも溶液は濃厚になるに従ひて此處に生ぜしチオ硫酸ソーダは硫化ソーダ及び亜硫酸ソーダに還元する事を明かにせり。



J. Frommel & P. de Clement 氏⁽⁴⁰⁾等は單に亜硫化ソーダの溶液を煮沸するもチオ硫酸ソーダの生成する事を認めたり。



斯くの如く水溶液に於ても硫化ソーダは容易に分解せられ亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等に酸化せらるゝを見るなり。

尚此等の關係に就きては後の項に詳述せる如く抽出處理時間の影響を見れば自づから明かとなるべし。是を以て見れば抽出液中に弗化ナトリウム及び芒硝以外に此等のソーダ塩の溶出しまたるは如上の化学變化を伴ひし結果なる事明かなり。

c) 弗化石灰と芒硝との反應に於ける珪酸の影響

嘗て J. J. Berzelius 氏⁽⁴¹⁾は弗化石灰は炭酸アルカリと熔融するも分解せずと主張せしモ P. Berthier 氏⁽⁴²⁾に依りて其誤謬を指摘されたり。

然れども此場合は不完全にして H. Rose 氏⁽⁴³⁾によりて珪酸を混和して處理せし場合初めて完全に分解する事を報告せられたり。



即ち珪酸石灰の生成に依りて弗化石灰の分解促進せらるゝ事を認めたり。

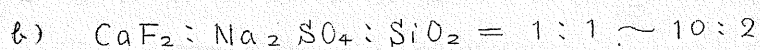
偕て弗化石灰を芒硝にて處理するに當り炭酸ソーダの場合の如く珪酸の存在に依りて弗化石灰の分解促進せらるゝや否やを見るべく次の實驗を試みたり。弗化石灰 1 モルに対し芒硝及び珪酸のモル比の異なる種々の混和物を調製し既に述べたる方法に従ひて處理し分解生成物なる弗化ナトリウムの生成率を求めたり。

此等の實驗結果を示せば次の如し。

$$a) \text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 \sim 10 : 1$$

第 47 表

モ ル 比	生 成 率 (%)		
	NaF	Na ₂ SO ₄	SiO ₂
CaF ₂ :Na ₂ SO ₄ :SiO ₂			
1 : 1 : 1	2.20	76.20	痕跡
1 : 3 : 1	7.41	80.05	〃
1 : 5 : 1	15.70	83.20	〃
1 : 7 : 1	23.68	84.65	〃
1 : 10 : 1	36.12	85.42	〃



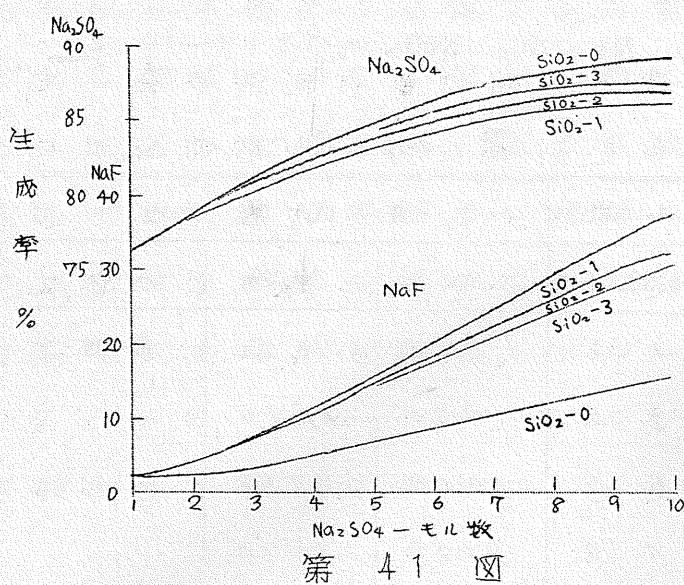
第 48 表

モ ル 比	生 成 率 (%)		
	NaF	Na_2SO_4	SiO_2
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2$			
1 : 1 : 2	2.20	76.20	痕 跡
1 : 3 : 2	7.20	80.90	"
1 : 5 : 2	14.50	83.52	"
1 : 7 : 2	21.20	85.65	"
1 : 10 : 2	31.22	86.35	"



第 49 表

モ ル 比	生 成 率 (%)		
	NaF	Na_2SO_4	SiO_2
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2$			
1 : 1 : 3	—	—	—
1 : 3 : 3	—	—	—
1 : 5 : 3	14.20	84.02	痕 跡
1 : 7 : 3	20.82	85.62	"
1 : 10 : 3	29.20	86.35	"



第 41 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は珪酸の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加と共に増し芒硝の全一モル数の系に於ては一般に珪酸のモル数の増加と共に増す。

即ち珪酸 1 モル混和せし場合は何れも珪酸の混和なき場合に比し其生成率増加すれども尚最高僅かに 36.12% に過ぎず。然るにそれ以上珪酸の存在は反つて弗化ナトリウムの生成率を減少せしむる傾向あり。

上記の表に示す如く $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 3$ 及び $1 : 3 : 3$ の場合は芒硝の量に比し珪酸の量過剰なるため熔融せざれば其結果は記載せず。

芒硝

未反応として残る芒硝の量は珪酸の全一モル数の系に於ては最初の芒硝のモル数の増加と共に漸次増加す。即ち弗化ナトリウムの生成率に比し少量の存在のためにして芒硝の全一モル数の系に於ては珪酸のモル数の増加に従ひてく僅少なれども減少す。即ち此系に於ては弗化ナトリウムの生成率の増加する結果之に消費せらるゝ芒硝の量の増加するためなり。

珪酸

抽出液中に溶出する珪酸殆どなし。
斯くの如く芒硝に依る弗化石灰の分解に於て珪酸の添加に依りて僅かに其分解促進せらるゝと雖も尚弗化石灰の分解極めて僅少なれば實際上有利ならずと見做さるべく而も適量以上の珪酸の存在は反つて熔融困難とならしめ弗化石灰の分解益々阻害され其結果弗化ナトリウムの生成率極めて不良なるものとなるに至る。

4) 弗化石灰と芒硝及び木炭との反応に於ける

珪酸の影響

弗化石灰を芒硝及び木炭にて処理する場合珪酸の存在は弗化ナトリウムの生成に如何なる影響を与えるものなりや否やを明かにせんとす。

実際に於て螢石を使用する場合一般に螢石は不純物として多少の珪酸を含有するを以て此場合珪酸の及ぼす影響を見るべく次の実験を試みたり。

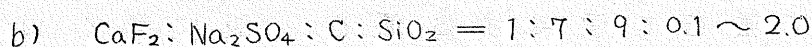
既に $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比の場合に次いで $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 7 : 9$ モル比の場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる事を認めたるを以て此等モル比の混和物に更に珪酸 0.1~2.0 モルを混和し既に述べたる方法に従ひて處理し弗化ナトリウムの生成率並に未反応として残る芒硝及び全時に生成せし硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の生成率を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

a) $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{SiO}_2 = 1 : 10 : 9 : 0.1 \sim 2.0$

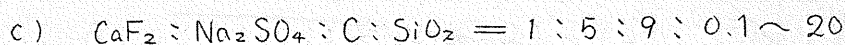
第 50 表

モル比	生成率 (%)						
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{SiO}_2$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	SiO_2
1 : 10 : 9 : 0	90.20	36.50	21.50	3.30	3.04	2.20	微量
1 : 10 : 9 : 0.1	88.62	38.30	21.60	3.70	3.40	2.20	0.00688 $\left(\frac{\text{CaF}_2}{0.59} : \frac{\text{SiO}_2}{34.1}\right)$ 2.70
1 : 10 : 9 : 0.2	88.05	40.05	21.65	3.82	3.95	2.35	0.0070 9.09
1 : 10 : 9 : 0.5	85.79	41.82	21.70	3.90	4.88	2.60	0.0260 " 13.47
1 : 10 : 9 : 1.0	86.50	38.81	21.70	3.90	6.63	1.96	0.0530 " 13.94
1 : 10 : 9 : 1.5	86.88	34.40	21.70	3.90	7.45	1.50	0.0740 " 12.78
1 : 10 : 9 : 2.0	86.88	31.00	21.70	3.90	7.58	1.20	0.0930 " 12.12



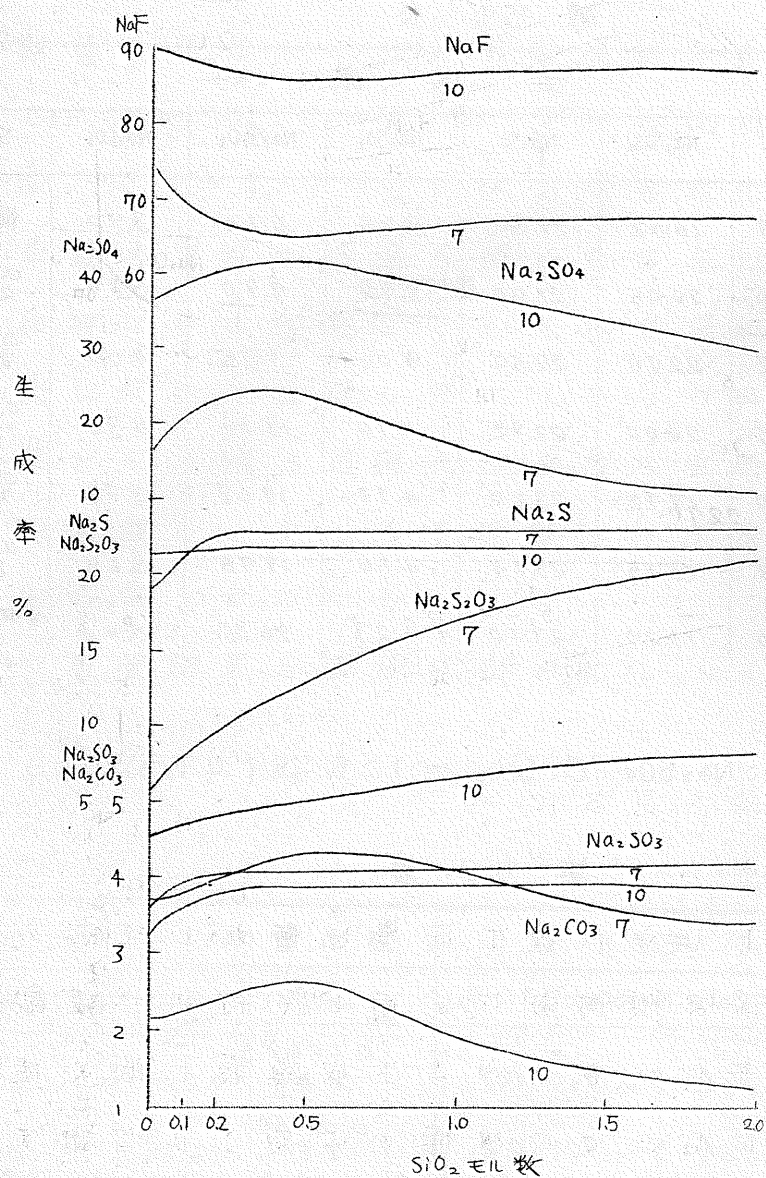
第 51 表

モル比	生成率 (%)						
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{SiO}_2$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	SiO_2
1 : 7 : 9 : 0	73.83	16.52	19.00	3.65	6.70	3.70	微量
1 : 7 : 9 : 0.1	69.40	20.05	21.00	3.92	7.90	3.80	0.0008g 2.10
1 : 7 : 9 : 0.2	66.42	22.70	22.50	4.06	9.35	4.00	0.0068 8.83
1 : 7 : 9 : 0.5	65.23	24.00	22.92	4.10	13.18	4.30	0.0236 12.22
1 : 7 : 9 : 1.0	67.50	17.11	23.10	4.10	17.02	3.96	0.0370 9.73
1 : 7 : 9 : 1.5	67.50	13.05	23.10	4.16	19.75	3.65	0.0470 8.11
1 : 7 : 9 : 2.0	67.50	11.20	23.10	4.23	20.86	3.40	0.0520 6.75

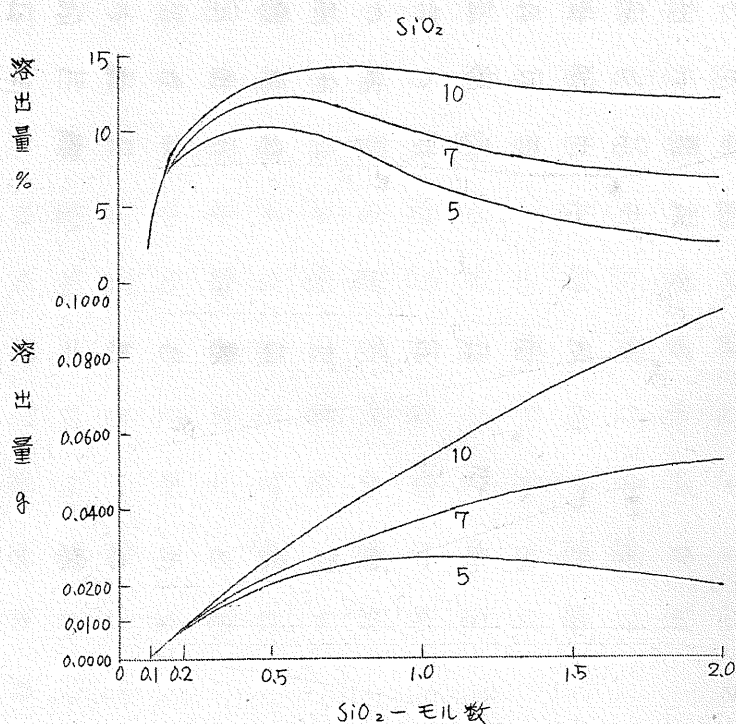


第 52 表

モル比	溶出量 (%)
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{SiO}_2$	SiO_2
1 : 5 : 9 : 0.1	0.0008g 2.10
1 : 5 : 9 : 0.2	0.0060 7.80
1 : 5 : 9 : 0.5	0.0200 10.36
1 : 5 : 9 : 1.0	0.0260 6.84
1 : 5 : 9 : 1.5	0.0250 4.31
1 : 5 : 9 : 2.0	0.0196 2.54



第 4 2 図



第 4 3 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

一般に弗化ナトリウムの生成率は何れも珪酸の添加に依りて減少する傾向あり。而して何れも珪酸 0.5 モル存在の場合弗化ナトリウムの生成率最も低く珪酸のモル数 10 モルになるに及び僅かに其より増加す。

芒硝

未反応として残る芒硝の量は何れも珪酸のモル数 0.5 モル迄は僅かに増加するも其れ以上珪酸存在する時は漸次減少す。

硫化ソーダ

硫化ソータの生成率は何れも珪酸 0.5 モル迄は増加す。殊に芒硝 7 モルの系に於て其生成率の増加甚だ大なり。而して珪酸 0.5 モル以上になるに及び最早や其生成率は殆ど増減せず

亜硫酸ソータ

亜硫酸ソータの生成率は何れも珪酸のモル数の増加と共に増す。

チオ硫酸ソータ

チオ硫酸ソータの生成率も亦珪酸のモル数の増加と共に増す。

炭酸ソータ

炭酸ソータの生成率は何れも珪酸 0.5 モル迄は稍々増加するも其れ以上珪酸存在する場合は漸次減少す。

珪酸

弗化石灰を芒硝のみにて處理せし場合はたとへ珪酸存在するも抽出處理に依りて液中に珪酸の溶出する事殆どなき事は既に記述せり。

然るに本実験の場合に於ては多少の珪酸の溶出を伴ふ。而して此珪酸の溶出量は芒硝のモル数の増加と共に増し又芒硝の全一モル数の系に於ては珪酸のモル数の増加と共に増す。

之を溶出量百分率より見る時は何れも珪酸 0.5 モルまでは増加しそれ以上になるに及び漸次減少せり。

如上の実験成績より考察するに一般に珪酸の存在は

弗化石灰の分解を減退するものと見做し得べく従つて弗化ナトリウムの生成には何等の好影響をもたらす事なく反つて珪酸の溶出量増加するが如き好ましからざる結果を伴ふものなり。

未反応の芒硝の量の珪酸 0.5 モル迄に於て増加するは弗化ナトリウムの生成率の減少する結果にして 0.5 モル以上になるに及び漸次減少するは弗化ナトリウムの生成率より見れば幾分増加すべき筈なるも硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、殊にチオ硫酸ソーダに変化する部分多きため残存する芒硝の量は減少するものと解せらる。

又炭酸ソーダの珪酸のモル数の増加するに従ひて減少するは混和物の熔融中生成せし炭酸ソーダは珪酸と作用して之を可溶性珪酸塩に変化せしむ。

而して珪酸のモル数の増加と共に可溶性珪酸塩の生成増加するを以て液中に残る炭酸ソーダの量は減少するものと考へらる。

此處に溶出せし少量の珪酸の除去法に關しては後の項に於て詳述せん。

是を以て見れば一般に螢石中に可及的珪酸の含有量少量なる場合に於てのみ弗化ナトリウムの生成率は良好なり。

e) 弗化石灰と芒硝との反応に於ける炭酸石灰
の影響

弗化石灰は芒硝のみにては分解不充分にして珪酸を混和するも分解を促進せざる事は既に記述せり。

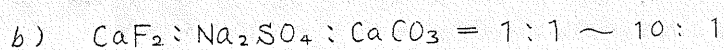
螢石中には珪酸と共に多少の石灰を不純物として含有する場合多し。されば石灰の存在が螢石の分解に如何なる影響を及ぼすものなりやを明かにすべく次の実験を試みたり。

即ち弗化石灰1モルに対し芒硝及び炭酸石灰のモル比の異なる数種の混和物を調製し既に述べたる方法に従ひて處理し弗化ナトリウムの生成率を求めたり。此等の実験結果を示せば次の如し。



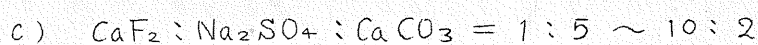
第 53 表

モル比	生成率 (%)	
	NaF	Na_2SO_4
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaCO}_3$		
1 : 1 : 0.5	1.61	76.80
1 : 3 : 0.5	3.60	81.80
1 : 5 : 0.5	6.52	84.42
1 : 7 : 0.5	10.20	86.20
1 : 10 : 0.5	15.16	88.32



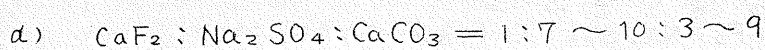
第 54 表

モ ル 比 $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaCO}_3$	生 成 率 (%)	
	NaF	Na_2SO_4
1 : 1 : 1	0.40	77.60
1 : 3 : 1	2.80	82.13
1 : 5 : 1	6.60	84.12
1 : 7 : 1	10.82	85.40
1 : 10 : 1	16.50	87.60



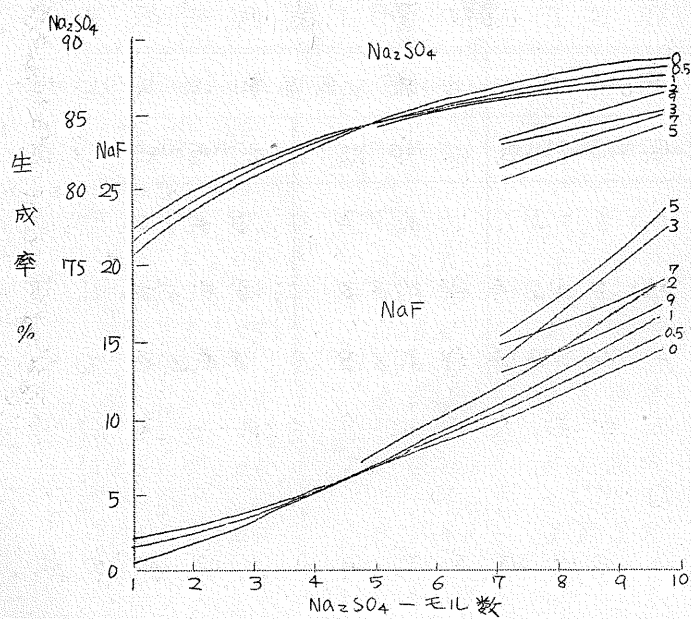
第 55 表

モ ル 比 $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaCO}_3$	生 成 率 (%)	
	NaF	Na_2SO_4
1 : 5 : 2	6.70	84.06
1 : 7 : 2	11.80	85.50
1 : 10 : 2	18.63	86.60



第 56 表

モル比	生成率 (%)	
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4
1 : 7 : 3	13.60	82.70
1 : 10 : 3	22.50	85.05
1 : 7 : 5	15.21	80.60
1 : 10 : 5	23.63	84.20
1 : 7 : 7	14.76	81.53
1 : 10 : 7	18.89	85.01
1 : 7 : 9	12.50	83.20
1 : 10 : 9	17.60	86.30



此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては何れも芒硝のモル数の増加と共に増す。然るに芒硝の全一モル数の系に於ては芒硝7及び10モルの場合は炭酸石灰のモル数の増加と共に其生成率増加するも炭酸石灰5モルになるに及び其生成率最大値に達し其れ以上存在する時は反つて減少する傾向あり。

芒硝5モルの場合は炭酸石灰のモル数の増加に依りて僅かに其生成率増加するのみなり。然れども芒硝1〜3モルの場合は炭酸石灰の存在に依りて其生成率何れも減少す。

芒硝

未反応として残る芒硝の量は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加と共に増し芒硝の全一モル数の系に於ては炭酸石灰5モル迄は何れも減少するも7〜9モルの場合は反対に増加す。

此等の実験成績より考察するに弗化ナトリウムの生成率は芒硝10モルの場合に於て炭酸石灰5モル存在する場合其生成率最大値に達すれども尚僅かに23.63%に過ぎざるなり。

弗化ナトリウムの生成率は何れも芒硝のモル数の増加と共に増すを以て未反応として残る芒硝の量は減

少するが如く考へらるも反つて増加するは弗化ナトリウムの生成率に比し少量の芒硝を使用せしためなり。

又芒硝の全一モル数の系に於て炭酸石灰のモル数の増加と共に未反応として残る芒硝の量減少するを見るに芒硝 7~10 モルの場合は弗化ナトリウムの生成率は何れも炭酸石灰のモル数の増加と共に増す結果之に消費せらるゝ芒硝増加するを以て未反応として残る芒硝の量減少す。

然るに炭酸石灰 5 モル以上存在する時は弗化ナトリウムの生成率減少するを以て未反応として残る芒硝の量は増加せり。

芒硝 5 モル以下のものに在りては何れも炭酸石灰の増加に従ひて弗化ナトリウムの生成率減少するを以て未反応として残る芒硝の量増加せり。

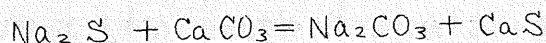
斯くの如く炭酸石灰の存在は適量に於ては僅かに弗化石灰の分解促進せらるゝと雖も尚弗化石灰の分解極めて僅少なれば実際上は面白からざる事と見做さるべく而も適量以上の炭酸石灰の存在は反つて其分解を阻害するに至る。

f) 弗化石灰と芒硝及び木炭との反応に於ける

炭酸石灰の影響

弗化石灰と芒硝にて処理する場合炭酸石灰の存在は

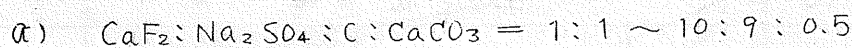
一般に其分解を促進せざる事は既に認めたり。
 猶て弗化石灰を芒硝及び木炭にて處理する場合炭酸石灰の添加に依りて即ちルフラン曹達法の反應の如く、



なる化學反應に依りて炭酸ソーダ生成し之が弗化石灰の分解を促進し其結果弗化ナトリウムの生成を助長せざるやとの考察の下に次の實驗を試みたり。

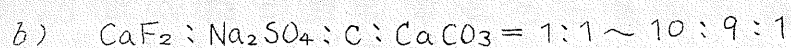
即ち弗化石灰 1 モルに対し芒硝、木炭及び炭酸石灰のモル比の異なる数種の混和物を調製し既に述べたる方法に従ひて處理し弗化ナトリウムの生成率並に未反應の芒硝及び硫化ソーダ、ナオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の生成率を求めたり。

此等の實驗結果を示せば次の如し。



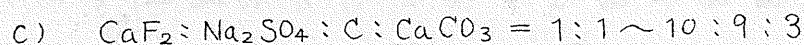
第 57 表

モル比	生成率 (%)					
	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 9 : 0.5	16.52	2.20	12.62	4.73	22.71	12.50
1 : 3 : 9 : 0.5	40.20	2.40	12.65	3.82	14.30	8.50
1 : 5 : 9 : 0.5	54.89	4.82	13.50	3.28	8.55	5.70
1 : 7 : 9 : 0.5	62.10	27.53	14.48	2.90	5.01	3.70
1 : 10 : 9 : 0.5	83.70	49.50	16.85	2.57	2.88	2.50



第 58 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 9 : 1	8.50	1.80	10.72	4.73	17.03	14.98
1 : 3 : 9 : 1	29.52	2.00	10.98	3.65	10.02	10.06
1 : 5 : 9 : 1	43.90	4.05	11.50	3.04	5.06	6.64
1 : 7 : 9 : 1	52.22	26.70	12.78	2.62	3.02	4.37
1 : 10 : 9 : 1	73.30	48.85	16.10	2.18	1.68	2.55



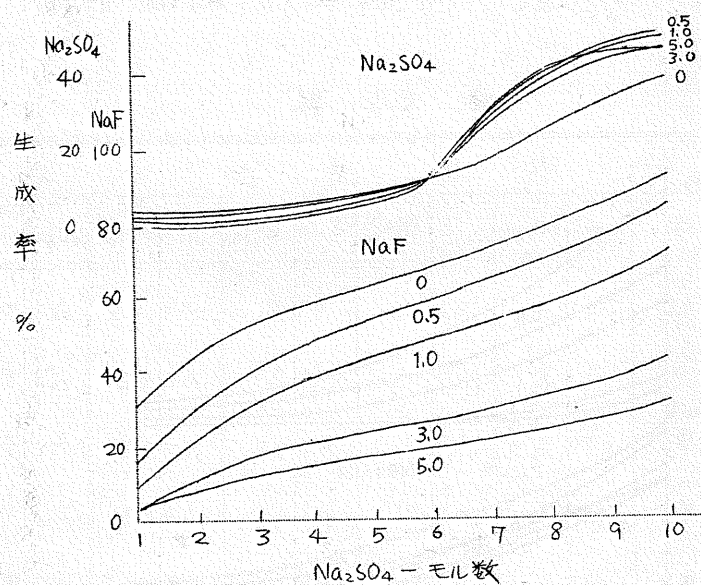
第 59 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 9 : 3	1.67	0.60	9.30	3.15	6.60	15.77
1 : 5 : 9 : 3	15.53	2.16	9.65	2.51	3.60	11.25
1 : 3 : 9 : 3	23.12	2.66	10.48	2.15	1.88	8.22
1 : 7 : 9 : 3	27.80	26.00	12.20	1.94	1.01	6.34
1 : 10 : 9 : 3	41.50	45.00	15.29	1.71	0.56	4.52

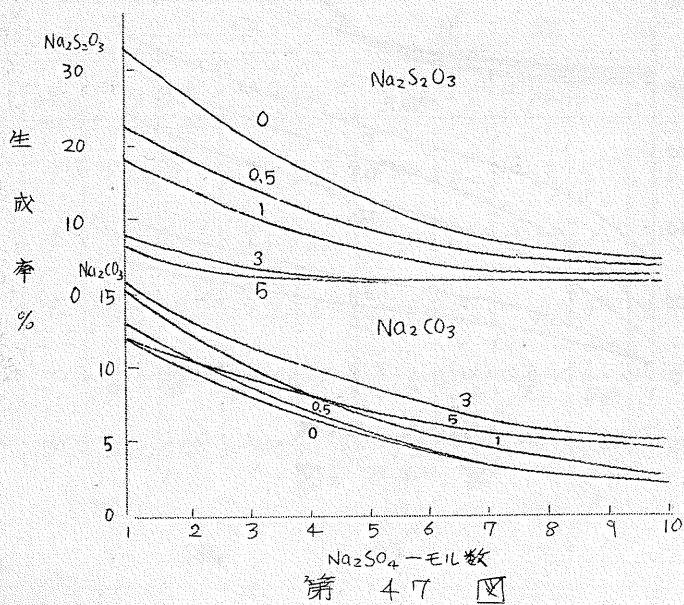
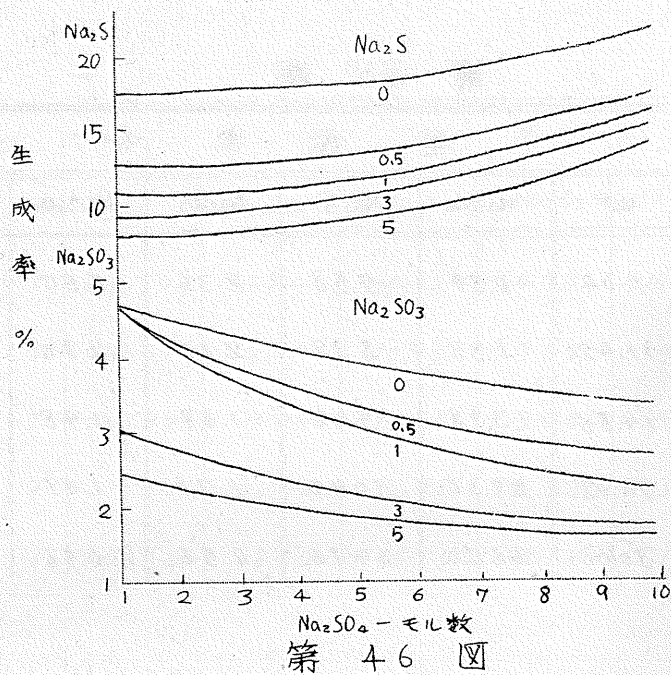
d) $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3 = 1 : 1 \sim 10 : 9 : 5$

第 60 表

モル比	生成率 (%)					
	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 9 : 5	1.04	0.39	7.58	2.36	5.67	11.83
1 : 3 : 9 : 5	11.42	1.38	8.22	2.10	2.80	8.90
1 : 5 : 9 : 5	14.86	3.18	9.02	1.88	1.48	6.98
1 : 7 : 9 : 5	20.02	29.00	10.47	1.71	1.01	5.28
1 : 10 : 9 : 5	30.00	46.20	14.16	1.56	0.56	4.36



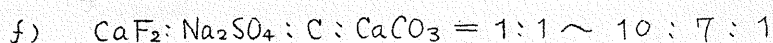
第 45 図





第 61 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 7 : 0.5	14.50	3.56	14.83	4.73	22.71	11.60
1 : 3 : 7 : 0.5	34.75	3.57	13.35	3.41	10.07	7.44
1 : 5 : 7 : 0.5	40.05	16.80	12.90	2.64	4.98	4.27
1 : 7 : 7 : 0.5	43.58	43.32	12.40	2.12	1.99	2.71
1 : 10 : 7 : 0.5	58.64	59.19	12.00	1.72	1.12	1.24



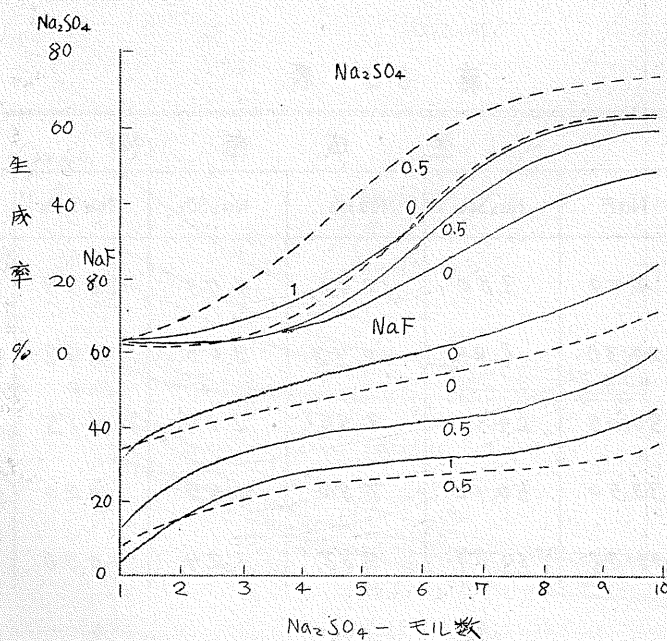
第 62 表

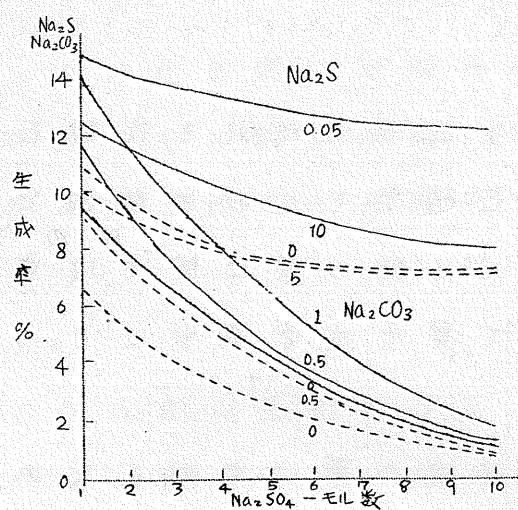
モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 7 : 1	4.79	3.80	12.46	4.73	22.39	14.20
1 : 3 : 7 : 1	24.30	8.00	10.72	3.05	9.72	9.58
1 : 5 : 7 : 1	30.05	24.50	9.55	2.10	4.15	6.51
1 : 7 : 7 : 1	33.50	50.10	8.70	1.55	1.20	4.07
1 : 10 : 7 : 1	44.82	60.89	7.88	1.24	0.56	1.71

g) $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3 = 1 : 1 \sim 10 : 5 : 0.5$

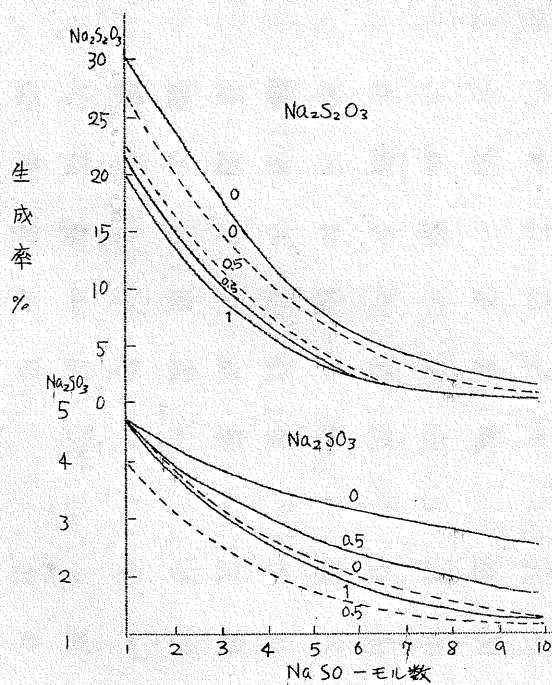
第 63 表

モル比	生成率 (%)					
$\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} : \text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3
1 : 1 : 5 : 0.5	8.30	3.05	10.60	3.94	22.75	9.46
1 : 3 : 5 : 0.5	23.10	18.20	8.62	2.45	12.50	5.96
1 : 5 : 5 : 0.5	26.82	44.65	7.70	1.68	5.75	3.88
1 : 7 : 5 : 0.5	28.53	64.10	7.25	1.30	1.65	2.36
1 : 10 : 5 : 0.5	34.72	72.60	7.25	1.17	0.56	0.86





第 49 图



第 50 图

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウム

弗化ナトリウムの生成率は何れも炭酸石灰の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加と共に増す。然るに芒硝の全一モル数の系に於ては炭酸石灰のモル数の増加に従ひて其生成率減少せり。

芒硝

未反応として残る芒硝の量は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては何れも初めの芒硝のモル数の増加と共に増す。然るに芒硝の全一モル数の系に於ては炭酸石灰 0.5 モル迄は何れも増加するもそれ以上に於ては反つて減少する傾向あり。

硫化ソーダ

全時に溶出せる硫化ソーダの量は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては木炭 9 モルの場合は何れも芒硝のモル数の増加と共に（僅少なれども）増加するも木炭 7.5 モルの場合は何れも僅かに減少する傾向あり。芒硝の全一モル数の系に於ては炭酸石灰のモル数の増加に従ひて何れも其生成率減少す。

亜硫酸ソーダ

亜硫酸ソーダの生成率は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加に従ひて何れも減少し芒硝の全一モル数の系に於ても何れも炭酸石灰の増加に従ひて其生成率減少す。

チオ硫酸ソーダ

チオ硫酸ソーダの生成率は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加に従ひて減少し芒硝の全一モル数の系に於ても炭酸石灰のモル数の増加に従ひて減少す。

炭酸ソーダ

炭酸ソーダの生成率は炭酸石灰の全一モル数の系に於ては芒硝のモル数の増加に従ひて何れも減少す。然るに芒硝の全一モル数の系に於ては炭酸石灰のモル数の増加と共に其生成率増加し炭酸石灰3モル以上になるに及び何れも減少する傾向あり。

此等の実験成績より考察するに炭酸石灰の混和に依りて何れも硫化ソーダの生成率減少し而も炭酸ソーダの生成率も少量ならざるを以て予期せし如く弗化石灰の分解促進せらるゝ事なく反つて弗化ナトリウムの生成率何れも減少せり。

炭酸石灰の全一モル数の系に於て芒硝のモル数の増加と共に弗化ナトリウムの生成率増加するを以て未反応として残る芒硝の量減少する筈なるも増加するは弗化ナトリウムの生成率に比し少量の芒硝を使用せしめためにして而も芒硝のモル数少なき場合は亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の生成率亦きも芒硝のモル数の増加に従ひて此等の生成率減少せり。従つて芒硝の此等に変化する量減少するを

以て更に芒硝として其儘残る量増加するためなり。
又芒硝の全一モル数の系に於て炭酸石灰のモル数の増加に従ひて弗化ナトリウムの生成率減少するも未反応の芒硝の量其れに比し増加せざるは炭酸石灰のモル数の増加と共に芒硝の炭酸ソーダに変化する量増加するためと解せらる。

是を以て見れば炭酸石灰の存在は弗化石灰の分解を促進せざるのみか反つて分解を阻害する結果をもたらせり。

g) 弗化石灰と芒硝及び木炭との反応に於ける

珪酸及び炭酸石灰の影響

通常螢石は不純物として多少の珪酸と全時に石灰をも含有せり。

偕て弗化石灰を芒硝及び木炭にて處理するに當り珪酸と全時に炭酸石灰存在する場合は弗化石灰の分解即ち弗化ナトリウムの生成率に如何なる影響を与えるものなりやを明かにすべく次の如き混和物を調製し既に述べたる方法に従ひて處理し弗化ナトリウムの生成率並に未反応の芒硝及び全時に生成せし硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の生成率を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 64 表

モル比	生 成 率 (%)						
$\text{CaF}_2:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C}:\text{SiO}_2:\text{CaCO}_3$	NaF	Na_2SO_4	Na_2S	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	SiO_2
1:10:9:0.5:0.5	72.64	54.14	18.83	3.43	2.19	2.02	13.00
1:10:9:0.5:1	72.42	54.40	16.90	2.96	1.93	2.10	12.80
1:10:9:1:0.5	72.44	54.40	19.06	3.60	3.80	1.80	13.30
1:10:9:1:1	72.10	54.84	16.00	2.06	2.99	1.92	13.05

如上の実験成績を見れば明かなる如く何れも大なる差異なきも弗化石灰のみの場合に比し何れも弗化ナトリウムの生成率減少せり。

之を要するに螢石中に可及的珪酸及び石灰の含有量少量の場合弗化ナトリウムの生成率良好なり。

ル) 總 括

以上各項に於て詳述せし実験成績を總括せば次の如し。

1) 弗化石灰は芒硝のみにては分解極めて不完全にして之に珪酸又は炭酸石灰を添加する時は僅かに其分解を促進すると雖も尚實際上此方法を以ては弗化石灰を分解するに有利ならざる事を認めたり。

2) 弗化石灰を芒硝にて處理する場合木炭を添加

する時は弗化石灰の分解促進せられ反応生成物なる弗化ナトリウムの生成率甚だ良好なる事を認めたり。

而して $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$ の種々のモル比のものに就き弗化ナトリウムの生成率の遷移を探究せし結果 $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比の混和物を處理せし場合其生成率最も良好なる事を認めたり。

又弗化ナトリウムの生成に附隨して生ずる硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の生成率の遷移をも究明せり。

- 3) 弗化石灰を芒硝及び木炭にて處理する場合珪酸又は炭酸石灰の存在に依りて一般に弗化ナトリウムの生成率減少するのみならず珪酸の存在の場合は抽出液中に珪酸の溶出を伴ふ事を認めたり。

之を要するに螢石を分解して弗化ナトリウムを生成せしむるためには可及的珪酸又は石灰の含有量少量なるものを選び $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比に混和して處理せし場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なり。

第2項 抽出温度、水量及び時間の弗化 ナトリウムの生成率に及ぶ影響

既に之迄の実験成績に依りて $\text{CaF}_2:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C} = 1:10:9$ モル比の場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる事を認めたり。

偕て比等のモル比の混和物を熔融し水にて抽出する場合其温度、水量及び時間に依りて弗化ナトリウムの生成率は大なる影響を受く。殊に抽出温度と水量は互に密接なる関係あるを以て茲に比等の弗化ナトリウムの生成率に及ぼす影響に就き記述せん。

弗化石灰 2.5g を採り $\text{CaF}_2:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C} = 1:10:9$ モル比に混和せしものを熔融し該處理物を水 150 ~ 1700^{cc} の各種にて抽出す。

其際抽出温度 15, 30, 50, 70, 90°C の各温度に於て攪拌機にて攪拌しつゝ熔融物全部液中に溶出する迄約 5 時間抽出せり。

斯くして得たる溶液を濃別後弗化ナトリウムの生成率並に未反応の芒硝の量を求めたり。

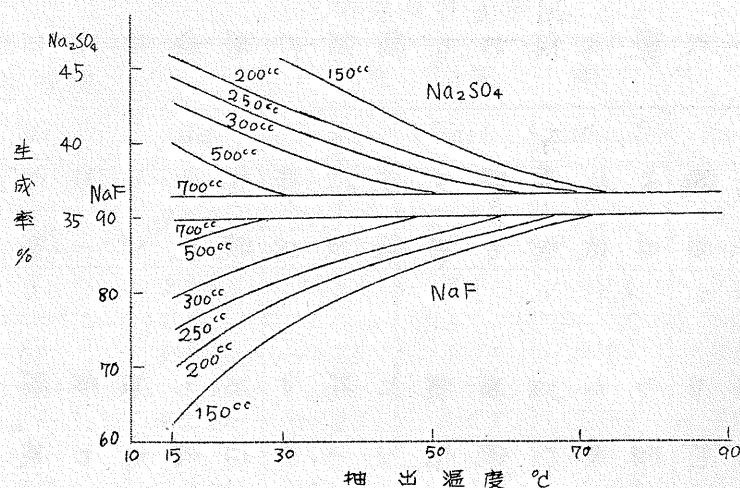
此等の実験結果を示せば次の如し。

第 65 表

抽 出 水 量 (cc)	生 成 率 (%)									
	抽 出 温 度 (°C)									
	15		30		50		70		90	
	NaF	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ SO ₄	NaF	Na ₂ SO ₄
150	62.00	37.80	74.82	45.50	84.22	41.10	89.80	36.50	90.20	36.50
200	69.82	46.11	78.80	42.80	85.80	39.35	90.20	36.50	90.20	36.50
250	74.80	44.50	81.82	41.62	87.65	37.80	90.20	36.50	90.20	36.50
300	78.83	43.05	85.50	40.20	89.50	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50
500	86.15	40.40	90.20	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50
700	90.20	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50	90.20	36.50

第 66 表

抽出水 200 cc	生 成 率 (%)			
抽 出 温 度	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃
15°C	23.20	2.49	1.78	2.49
70°C	21.50	3.30	3.04	2.60



第 51 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウムの生成率は全一温度に於ては抽出水量の増加と共に増し全一水量の場合は抽出温度の上昇と共に其生成率増加せり。

溶液中の芒硝の量は何れも弗化ナトリウムの生成率の増減と全く正反対に増減せるも 15°C に於て 150cc の水量にて処理せし場合のみ一旦溶出せし芒硝は飽和し結晶を析出す。其れがため弗化ナトリウムの生成率に比し遙かに其量減少せり。

茲に 15°C 及び 70°C にて処理せし場合に溶出せし硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダの量を見るに表に示す如く硫化ソーダの量は低温の場合は高温の時より稍多量なり。

即ち低温の場合は空気の酸化作用を受くる事稍少な

き争を示す。従つて亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の量は何れも高温の場合に比し稍々少量なり。

此等の実験成績より考察するに弗化ナトリウムの水に対する溶解度は低きも芒硝及び硫化ソーダはよく溶解す。

而も弗化ナトリウムは温度上昇するも其溶解度殆ど変化せざるも芒硝及び硫化ソーダは何れも其溶解度増大す。されば此等の存在に依りて弗化ナトリウムの溶解度は更に減少するを以て生成せし弗化ナトリウムに相當する水量より遙かに多量の水を要すべく殊に低温の場合に於て多量の水を要するは之がためなり。

尚芒硝及び硫化ソーダ溶液に対する弗化ナトリウムの溶解度に就きては後の項に於て詳述せん。

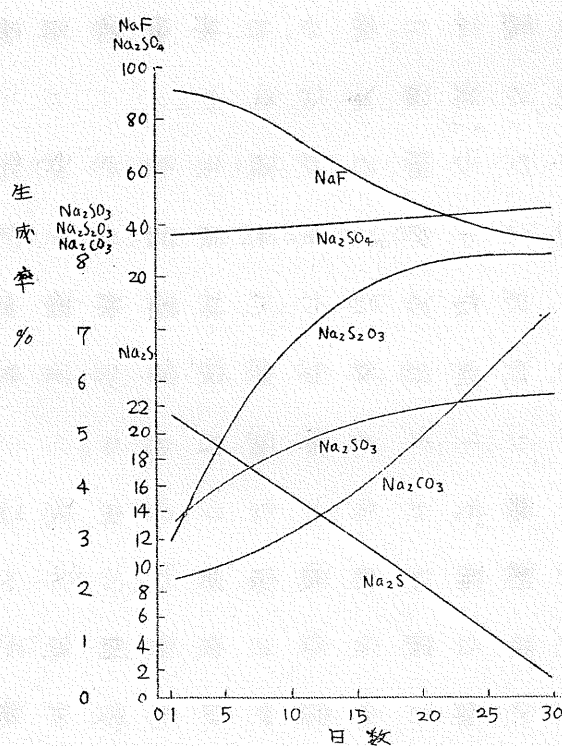
之を要するに熔融處理物 (CaF_2 2.5g) の抽出に於て 70°C 附近にて $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の水を使用する場合全ての矣より見て有利と考へらる。

抽出時間の影響は熔融處理物に水 150°C を加へ 70°C の温浴上にて抽出せしに一晝夜間處理せしものまでは弗化ナトリウムの生成率は何等の影響を受けざれば更に長時間蒸発による水量の不足を補ひつゝ抽出を繼續せり。

此等の実験成績を示せば次の如し。

第 67 表

抽出時間 (日)	生 成 率 (%)					
	NaF	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃
1	90.20	36.50	21.50	3.30	3.04	2.20
5	88.53	37.50	19.00	4.03	5.05	2.55
10	74.50	40.25	15.70	4.76	6.70	3.14
20	47.20	41.83	8.87	5.46	8.19	4.91
30	33.35	45.10	1.23	5.73	8.40	7.37



第 52 図

此等の実験成績を見るに

弗化ナトリウムの生成率は抽出時日の経過に従ひて減少し未反応として残る芒硝の量は之に反して増加せり。

又生成せし硫化ソーダの量は抽出時日の経過に従ひて減少するも亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等は之に反し何れも増加せり。

斯くの如き実験成績より考察するに最初抽出液は硫化ソーダ及び少量の多硫化物の存在に依りて黄色を呈せり。

然るに抽出處理の続行に従ひて其黄色は褪色して日前後にて全く無色の溶液となれり。

即ち硫化ソーダ及び少量の多硫化物が空氣の酸化作用に依りて亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等に変化するがためにして其結果斯くの如く硫化ソーダの量減少し之に反し亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダの量増加せり。

既に述べたる如く弗化ナトリウムの生成は硫化ソーダの生成と互ひに密接なる關係あり。

抽出時間の経過と共に硫化ソーダは空氣の酸化作用に依りて他のソーダ塩に分解するを以て其量減少す。従つて弗化ナトリウムの生成率は減少するものと解せらる。

是を以て見れば熔融處理物の抽出は可及的速かに完

了せしむる場合良好なり。

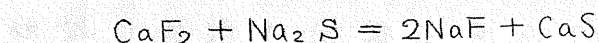
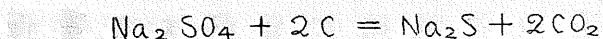
第3項 弗化石灰の分解機構

弗化石灰は芒硝のみにては殆ど分解せざる事は既に実験に依りて明示せり。

然るに木炭の存在に於て始めてよく分解促進せらるゝ事を認めたり。

斯くの如き結果より弗化石灰の分解機構を考察するに先づ芒硝が木炭に依りて還元せられて硫化ソーダ生成し此硫化ソーダが弗化石灰に作用して之を分解するものと推測せらる。

即ち



なる化学反応に基く。

茲に此等の關係を実験的に証明すべく次の実験を試みたり。

即ち弗化石灰と硫化ソーダとの種々のモル比の混和物を調製し之を芒硝の場合と全様に熔融し水 100°C を加へて 70°C の温浴上にて抽出し夫々弗化ナトリウムの生成率を求めたり。

但弗化石灰の使用單位を 1g とし硫化ソーダは之に準ず。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 68 表

モ ル 比	生 成 率 (%)	
	NaF	Na ₂ SO ₄
CaF ₂ :Na ₂ S		
1 : 1	12.51	4.51
1 : 3	62.35	3.15
1 : 5	72.12	2.90
1 : 7	75.18	2.72
1 : 10	77.20	2.72

如上の実験成績を見れば明かなる如く弗化石灰は硫化ソーダの適量に依りてよく分解する事を認めたり。又硫化ソーダの酸化せられて芒硝に分解する量僅かにして而も弗化ナトリウムの生成率の増加に従ひて減少せり。

比等の実験成績より考察するに上述の化学反応方程式に従ひて弗化石灰は分解するものと解し得べく硫化ソーダの存在は弗化石灰の分解に重大なる役目を遂行するものと見ざるべからず。

又更に次の如き実験に依りても其間の機構を窺知する事を得べし。

即ち $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比の混和物を熔融し全部熔融して発泡止みたる後同状態に於て之に空気を吹込み酸化せしむる時は熔融物は黄色のものか

ら褐色、薄墨色を経て白色の熔塊となる。

茲に此等の熔融物を水にて抽出して弗化ナトリウムの生成率並に芒硝、硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の量を求めたるに次の如き結果を得たり。

第 69 表

熔塊の状態	生 成 率 (%)					
	NaF	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃
空気吹込まざるもの 黄褐色	90.20	36.50	21.50	3.20	3.04	2.20
空気少量吹込みのもの 褐色	64.20	65.53	10.02	1.60	1.30	1.85
空気稍々少量吹込みのもの 薄墨色	42.05	68.72	5.50	0.75	0.94	1.20
空気多量吹込みのもの 白色	21.52	74.05	2.80	0.21	0.40	0.93

此等の実験成績を見れば明かなる如く空気吹込みの長短に依りて弗化ナトリウムの生成率を異にし空気吹込みの量の増加するに従ひ即ち酸化作用の進行に従ひて硫化ソーダの量減少すると全時に弗化ナトリウムの生成率も亦減少せり。

即ち空気吹込みに依りて熔融塊の白色に近づくは生成せし硫化ソーダが酸化せられて芒硝等に変化する結果にして酸化の進行と共に硫化ソーダ、亜硫酸ソ

一タ、子オ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等の量も減少せり。

斯くの如く本実験に依りても弗化ナトリウムの生成は硫化ソーダの弗化石灰に対する分解作用に基因せる事を認め得べし。

第4項 弗化ナトリウムの溶解度

弗化ナトリウムの水に対する溶解度は甚だ低く而も温度上昇するも其溶解度は増大せず。

茲に其溶解度の二三を記述せん。

Seidell 氏⁽⁴⁴⁾ 18°C 100g の水に 4.3 g 溶解

Bergelius 氏⁽⁴⁵⁾ 10°C 100g の水に 4.78 g 溶解

Fremmy 氏⁽⁴⁶⁾ 15°C 100g の水に 4.0 g 溶解

斯くの如く其溶解度甚だ低し。

本実験に於ては既に述べたる如く抽出液中には少量の芒硝及び硫化ソーダ等を含含有せり。されば弗化ナトリウムの溶解度は或程度まで減殺せらるべし。

茲に於て芒硝及び硫化ソーダの存在に於ける弗化ナトリウムの溶解度を明かにすべく次の実験を試みたり。

即ち芒硝及び硫化ソーダの含有量の異なる水溶液を調製し之に弗化ナトリウムを溶解せしめ其溶解度を測定せり。

測定法は比重瓶法及び蒸発乾涸法を併用せり。

尚比等測定法に關しては T. S. Wheeler. V. Rothmund. Ostwald⁽⁴⁷⁾ 氏等の方法を参考とせり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 70 表

温 度 (°C)	弗化ナトリウム溶解度 (g/100°)			
	Na ₂ SO ₄ (g/100°)			
	3	5	7	10
18	3.61	3.20	2.79	2.38
50	3.95	3.64	3.33	2.77
70	4.19	4.02	3.75	3.27

温 度 (°C)	Na ₂ S (g/100°)		
	1	3	5
18	3.63	2.68	2.12

斯くの如く弗化ナトリウムの溶解度は全一温度に於ては芒硝又は硫化ソーダの含有量の増加に従ひて減少し全一含有量の溶液に於ては温度の上昇と共に其溶解度増加せり。

是を以て見れば既に述べたる如く弗化ナトリウムの生成率と抽出水量との関係よく首肯し得べし。

第5項 螢石の分解

前項迄の実験に於ては専ら弗化石灰に就き其分解及び弗化ナトリウムの生成率に及ぼす影響を探究せり。偕て本項に於ては弗化石灰に代ふるに螢石を以てせし場合に就きての実験成績を記述せんとす。

α) 粒子の大きさと組成との関係

螢石を使用するに當り第一に其粒子の大きさが分解作用に影響を及ぼす事は容易に推察し得べく全て粒子の小なるもの程化学反応の容易なる事は屢々見る所なり。

本実験に於ては塊状の螢石を粉碎し之を40-60, 60-80, 80-100, 100以下(目数/□1吋)に篩別せり。

通常原石を粉碎篩別せし場合其成分は多少相違するを以て斯く篩別せし原料を夫々分析し其組成を明かにせり。

此等の分析結果を示せば次の如し。

因に本原料は上海螢石と称せらるゝ支那浙江省産のものにして従来本邦需要額の大部分は此ものなり。

第 71 表

粒子の大きさ (目数/吋)	組 成 百 分 率 (%)					
	CaF ₂	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaSO ₄	加熱減量
40 - 60	93.00	0.65	1.65	3.99	0.12	0.45
60 - 80	92.80	0.59	1.40	4.30	0.12	0.59
80 - 100	92.48	0.54	1.22	4.85	0.14	0.66
100 以下	92.12	0.49	1.10	5.26	0.18	0.70

如上の表を見れば明かなる如く粒子の大きさに依りて其組成(僅少なれども)相違せり。

即ち弗化石灰、鉄、アルミニウム及び珪酸等は何れも粒子微細になるに従ひて減少するも之に反し石灰、硫酸石灰及び加熱減量等は何れも増加せり。之は石灰等何れも其硬度他に比して低きため細粉し易き結果なるべし。

8) 粒子の大きさと弗化ナトリウムの生成率との

関係

前述の如く4種に篩別せる螢石を使用し $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比に混和せしものを既に述べたる方法に従ひて熔融し水 150°C を加へ 70°C の湿浴上にて處理物全部溶出するまで抽出處理を施し後夫々弗化ナトリウムの生成率を求めたり。

但し螢石の使用單位 2.5g にして芒硝、木炭は之に準

ず。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 72 表

粒子の大きさ (目数/□1吋)	生 成 率 (%)		
	NaF	Na ₂ SO ₄	SiO ₂
40 - 60	87.66	42.60	7.31
60 - 80	87.66	42.50	7.30
80 - 100	87.70	42.46	7.27
100 以下	87.74	42.30	7.27

此等の実験成績を見るに螢石の粒子40目以下に篩別せし場合は弗化ナトリウムの生成率に殆ど何等の相違を認めざるなり。

即ち40目程度に粉砕せしものにて充分にして其れ以上に細粉する必要を認めず。

第6項 總括

以上各項に以て詳述せし実験成績を總括せば次の如し。

- 1) 弗化石灰の分解に依る弗化ナトリウムの生成に關し其生成率に及ぼす種々の影響を探究し弗化ナトリウムの生成率は $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 10 : 9$ モル比の混和物を處理せし場合最も

- 良好なる結果を得る事を明かにし且此場合珪酸及び炭酸石灰の存在は弗化ナトリウムの生成率を減少せしめ殊に珪酸存在せる時は抽出液中に少量の珪酸の溶出を伴ふ事を明かにせり。
- 2) 弗化石灰の分解機構を考察し硫化ソーダの作用に基因する事を実験的に明示し此間の關係を闡明せり。
- 3) 熔融處理物を水にて抽出する場合其水量、溫度及び時間と弗化ナトリウムの生成率との關係を探究し熔融處理物 (CaF_2 2.5 g) に対し水 $150-200^\circ\text{C}$ を加へ 70°C 前後にて可及的速かに抽出を完了せしむる場合弗化ナトリウムの生成率最も良好なる事を指摘せり。
- 4) 弗化ナトリウムの溶解度を究明し芒硝及び硫化ソーダの溶解度に対する影響を明かにせり。
- 5) 螢石を使用する場合其粒子の大きさと組成との關係を明示し更に其大きさと弗化ナトリウムの生成率との關係を探究し 40 目以下にて充分よく其目的を達し得る事を明示せり。

第2節 抽出液の精製

既に記述せし如く弗化石灰を芒硝及び木炭にて熔融し抽出せし液中には弗化ナトリウム以外に芒硝、硫

化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等を含む有り。

又螢石を使用せし場合は螢石中の珪酸の少量も亦液中に溶出せり。

今此抽出液に直ちに硫酸アルミニウムを添加するも後に詳述する如くクリオリツトの生成は極めて不良なり。

即ち硫化ソーダの存在に依りてアルカリ性強大なるためなり。

されば液中の硫化ソーダを何等かの方法に依りて之を他のものに變化せざるべからず。

余は硫化ソーダ溶液の空氣又は炭酸瓦斯に依りて極めて容易に酸化せられてチオ硫酸ソーダ等に変化する事實に基き次の方法を提示せり。

1) 炭酸瓦斯吹込法

抽出液に炭酸瓦斯を吹込む時は漸次にして黄濁し遂に硫黄を遊離す。此場合全時に溶出せる珪酸の一部も沈澱す。

而して炭酸瓦斯吹込中盛んに硫化水素様の臭気を発す。此硫化水素様の臭気の止むを待ちて炭酸瓦斯の吹込みを止め之を濾別せば無色透明なる溶液を得たり。此液を更に一晝夜放置せば稍々白濁し振盪すれば液中に残留せる珪酸の殆ど全部遊離沈澱するを以

て濾別す。

斯くして得たる清澄なる溶液は最早や硫化ソーダを含有する事なく亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ及び芒硝等を含有するのみなり。

茲に其一例を示せば次の如し。

第 73 表

成 分	原 液 (g/100 ^{cc})	炭酸瓦斯吹込後 (g/100 ^{cc})
Na ₂ S	2.1372	—
Na ₂ SO ₃	0.4725	0.4095
Na ₂ S ₂ O ₃	0.4266	0.4613
Na ₂ CO ₃	0.5300	0.7155
Na ₂ SO ₄	7.3770	7.3770
SiO ₂	0.0290	痕 跡
S	—	0.9500

原液300^{cc}に対し炭酸瓦斯300^l吹込 (200^lにて黄濁)

斯くの如く炭酸瓦斯によりて硫化ソーダは容易に酸化せられチオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダに分解し其間硫黄の遊離を見る。

2) 空気吹込法

炭酸瓦斯の代りに空気を吹込むも又よく其目的を達

す。然れども空気の場合は炭酸瓦斯に比し長時間作用せしめざるべからず。

其一例を示せば次の如し。

第 74 表

成 分	原 液 ($g/100^{\circ}$)	空気吹込後 ($g/100^{\circ}$)
Na_2S	2.3400	—
Na_2SO_3	0.6615	1.0710
$Na_2S_2O_3$	0.3160	1.1850
Na_2CO_3	0.7950	0.8420
Na_2SO_4	8.7320	8.7320
SiO_2	0.0292	微量
S	—	〃

原液 300° に対し空気 14650 l 吹込

斯くの如く空気に依りても硫化ソーダは酸化せられて亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等に変化する。

然るに空気の場合は硫黄の遊離するは甚だ微量なり。此等の実験成績を見れば明かなる如く抽出液に炭酸瓦斯又は空気を吹込む事に依りて硫化ソーダは容易に酸化せられて他のソーダ塩に変化するのみならず抽出液中に溶出せる少量の珪酸の殆ど全部をも遊離

するを以て簡単に此等をも除去し得る利益を伴ふものなり。

第3節 クリオリツトの生成

既に製造法の大要の項にて述べたる如く弗化ナトリウムの溶液より硫酸アルミニウムに依りてクリオリツトを生成せしむる方法の要は單に硫酸アルミニウムの溶液を適量弗化ナトリウム溶液に添加するにあり。

然れども實際に此操作を行ふ場合弗化ナトリウム溶液と同時に抽出せる硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ及び芒硝等の含有量、弗化ナトリウム溶液の濃度、硫酸アルミニウムの濃度及び添加量、處理溫度等何れもクリオリツトの生成率並に組成に少からず影響を及ぼすものなり。

以下順次其等に就ての實驗成績を記述せんとす。

弗化ナトリウム溶液

本研究實驗に使用せる弗化ナトリウム溶液は既に記述せし方法に従ひて螢石を芒硝及び木炭にて處理し抽出せしものなり。

硫酸アルミニウム

市販硫酸アルミニウムを水に溶解し不溶解物を滲別せしものにして比重 1.288 10°C 中アルミニウム 0.5208g

含有す。

第1項 ソーダ塩含有量のクリオリット の生成率並に組成に及ぼす影響

a) 硫化ソーダ含有量のクリオリットの生成率 並に組成に及ぼす影響

弗化石灰の熔融處理物を温湯にて抽出せし溶液中には多量の硫化ソーダを含有す。此抽出液は硫化ソーダのためアルカリ性強大なれば之に硫酸アルミニウムを添加するもクリオリットの生成率は極めて不良なり。

茲に抽出液中の硫化ソーダの含有量とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の實驗を試みたり。

抽出液(比重1.150)に炭酸瓦斯を吹込みて硫化ソーダを分解せしむる際炭酸瓦斯の量を加減して硫化ソーダの含有量の異なる種々の液を調製し此等溶液200°Cをエルレンマイヤーフラスコに採り常温に於て之に比重1.288の硫酸アルミニウムを液中の弗化ナトリウムに相當する計算量をビュレットより徐々に攪拌しつつ添加してクリオリットを生成沈澱せしめ其沈降を待つて之を濾別洗滌し110°Cにて3時間乾燥せし後夫々クリオリットの生成率並に組成を求

めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

第 75 表

供 試 液 組 成 (g/100 cc)							備 考
NaF	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	SiO ₂	
1.0270	1.8076	0.6930	0.4977	0.9990	8.5525	0.0285	原 液
1.0270	1.1807	0.5985	0.5066	1.4310	8.5525	0.0285	炭酸瓦斯吹込
1.0270	0.5960	0.5222	0.5095	1.4710	8.5525	0.0080	"
1.0270	—	0.4725	0.5135	1.5370	8.5525	痕 跡	"
1.0500	2.3400	0.6615	0.3160	0.7950	8.7320	0.0292	原 液

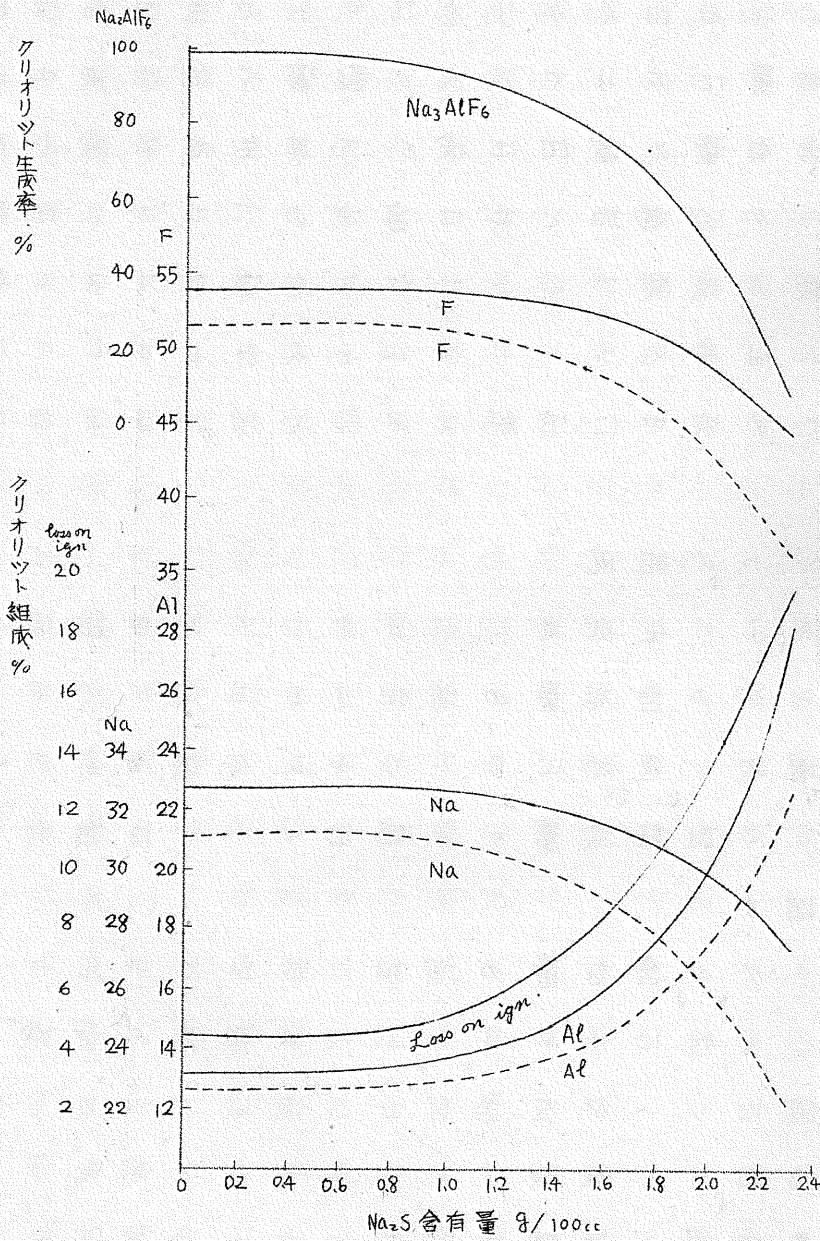
第 76 表

Na ₂ S 含有量 (g/100 cc)	クリオリット生成率 (%)
—	99.10
0.5960	98.20
1.1807	90.50
1.8076	63.34
2.3400	7.82

第 77 表

Na ₂ S 含有量 (g/100cc)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
—	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕跡	4.51
0.5960	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.54 (53.94)	0.05 (0.05)	〃	4.51
1.1807	13.26 (14.07)	30.58 (32.46)	50.31 (53.41)	0.05 (0.05)	〃	5.80
1.8076	15.80 (17.68)	27.72 (31.03)	45.70 (51.16)	0.10 (0.11)		10.68
2.3400	22.65 (28.12)	22.20 (27.57)	35.54 (44.17)	0.10 (0.12)		19.48

() は加熱減量を除外して換算せしものなり。



Na_2S 含有量 g/100cc

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

表に於て明かなる如くクリオリツトの生成率は硫化ソーダの含有量に依りて甚大の影響を受け液中の硫化ソーダの含有量の増加に従ひて其生成率減少せり。即ち硫化ソーダの増加と共に溶液のアルカリ性強大となり理論数の硫酸アルミニウムを添加するも硫酸アルミニウムは弗化ナトリウムと反応せずして強アルカリ性のため液中に溶解する部分増加するためなり。

クリオリツトの組成

此場合各溶液より生成せしクリオリツトの組成を見るに硫化ソーダの含有量の増加するに従ひてアルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。而して加熱減量も亦硫化ソーダの含有量の増加と共に増す。

即ち硫化ソーダの含有量の増加に従ひてアルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少するは多量の硫化ソーダを含有せる液はアルカリ性強大なるため添加せし硫酸アルミニウムと弗化ナトリウムとの反応減退し硫酸アルミニウムのアルミニウムは弗素と結合する事なくかへつて一部は水酸化アルミニウムとして沉澱するものと考へらる。其結果加熱減量は増加するものと解し得べし。

而して此等の場合反應生成物の組成を見るに既に第2章、第3節、第1項に詳述せし如く硫化ソーダの含有量の如何にかゝわらず生成物のモル比は何れの場合に於ても弗化ナトリウム3モルに対し弗化アルミニウム1モルの比に結合せり。

換言すればクリオリット以外の組成の物質の生成する事なく只單に硫化ソーダの含有量増加するに従ひてクリオリットに水酸化アルミニウムの混入を来たすのみなり。

少量の硫化ソーダを含有せる溶液より生成せしクリオリットは少量の珪酸を含有せり。

即ち炭酸瓦斯又は空氣にて硫化ソーダを分解し他のソーダ塩に変化せしむる場合液中に溶出せる少量の珪酸も亦遊離するを以て之を除去し得たり。然るに此等の場合は炭酸瓦斯又は空氣を吹込む精製法を行はざるを以て原液中に溶出せし珪酸の一部は硫酸アルミニウムの添加によりてクリオリットの生成沈澱すると同時に沈澱してクリオリット中に混入するものなり。

之を要するにクリオリットの生成率並に組成は一般に液中に硫化ソーダを含有せざる場合良好にして少くとも $0.5g/100cc$ 以下なる事を要す。

6) 亜硫酸ソーダ含有量のクリオリツトの生成

率並に組成に及ぼす影響

抽出液は硫化ソーダと同時に亜硫酸ソーダをも含有せり。

茲に亜硫酸ソーダの含有量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

既に抽出液中の硫化ソーダの存在はクリオリツトの生成率並に組成に不良なる結果をもたらす事を認めたるを以て予め抽出液中に炭酸瓦斯を吸込みて硫化ソーダを分解せしめて之を除去し次の如き亜硫酸ソーダの含有量の異なる溶液を調製せり。

クリオリツトを生成せしむる操作は全く前述の場合と全様にして各溶液より生成せしクリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

第 78 表

供 試 液 組 成 (%)					備 考
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	8.7325	抽出液に炭酸瓦斯を吹込みしもの
1.0200	0.3780	0.2844	0.9540	8.6420	〃
1.0270	0.4725	0.5135	0.5300	8.5525	〃
1.0300	1.0000	0.1422	0.8480	8.7325	第1液に亜硫酸ソーダを補給せしもの
1.0300	1.5000	0.1422	0.8480	8.7325	〃
1.0300	2.0000	0.1422	0.8480	8.7325	〃
1.0300	3.0000	0.1422	0.8480	8.7325	〃

第 79 表

Na ₂ SO ₃ 含有量 (g/100g)	リチウム生成率 (%)
0.2520	99.10
0.3780	99.10
0.4725	99.10
1.0000	99.10
1.5000	98.95
2.0000	98.41
3.0000	96.58

第 80 表

Na ₂ SO ₃ 含有量 (g/100 ^{cc})	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
0.2520	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
0.3780	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0.4725	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.0000	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.5000	12.71 (13.33)	31.24 (32.74)	51.42 (53.88)	0.05 (0.05)	"	4.58
2.0000	12.78 (13.40)	31.17 (32.70)	51.32 (53.83)	0.06 (0.06)	"	4.67
3.0000	13.02 (13.70)	30.90 (32.50)	51.07 (53.73)	0.06 (0.06)	"	4.95

此等の実験成績を見るに

ク リ オ リ ッ ト の 生 成 率

表に於て明かなる如くク リ オ リ ッ ト の 生 成 率 は 亜 硫 酸 ソーダの含有量に依りて大なる影響を受ける事なく亜硫酸ソーダ 1.5g/100^{cc}までは殆ど差異なきも其れ以上になるに及び漸次僅かに減少せり。

ク リ オ リ ッ ト の 組 成

此場合各溶液より生成せしク リ オ リ ッ ト の 組 成 も 亦 亜 硫 酸 ソーダの含有量の影響を受ける事殆どなく亜硫酸ソーダ 1.5g/100^{cc}以上になるに及びく僅かなれども) アルミニウムの量増加し及対にナトリウム及び弗素の量減少する傾向あり。

加熱減量も亦僅かに亜硫酸ソーダの増加と共に増す。斯くの如く亜硫酸ソーダの含有量はクリオリツトの組成には多大の影響を及ぼす事なきもクリオリツトの生成率を併せ考ふる場合一般に含有量少量なるもの良好にして少くとも $1.5g/100cc$ 以下なる事を要す。然れども實際に於て之迄の方法に従ひて處理せし場合亜硫酸ソーダの含有量 $1.5g/100cc$ より少量なるを以て此等を考慮する事なく其儘直ちに硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリツトを生成沈澱せしめ得べし。

c) 予ち硫酸ソーダ含有量のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響

抽出液中に予ち硫酸ソーダの含有せる事は既に記述せり。

而も液中の硫化ソーダを他のソーダ塩に変化せしむる目的にて炭酸瓦斯を吹込む時は硫化ソーダは酸化せられ其一部は予ち硫酸ソーダに分解するを以て更に液中に其含有量増加す。

茲に此等予ち硫酸ソーダの含有量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

クリオリツトを生成せしむる操作は全く前述の場合と全様なれば之を省略す。

(196)

比等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

第 81 表

供 試 液 組 成 (g/100cc)					備 考
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	8.7325	抽出液に炭酸瓦斯を 吹込みしもの
1.0250	0.3250	0.3555	0.6095	5.6640	〃

子才硫酸ソーダ 0.3555g/100cc 以上は第 1 液
に子才硫酸ソーダのみを補給して調製せり

第 82 表

Na ₂ SO ₃ 含有量 (g/100cc)	クリオリット生成率 (%)
0.1422	99.10
0.3255	99.10
0.5000	99.10
1.0000	99.10
1.5000	98.80
2.0000	98.20

第 83 表

Na ₂ S ₂ O ₃ 含有量 (g/100 ^{cc})	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
0.1422	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
0.3255	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0.5000	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.0000	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.5000	12.76 (13.39)	31.14 (32.68)	51.33 (53.86)	0.06 (0.06)	"	4.71
2.0000	12.83 (13.52)	30.98 (32.64)	51.04 (53.77)	0.06 (0.06)	"	5.09

此等の実験成績を見るに

ク リ オ リ ッ ト の 生 成 率

一般にナトリウム硫酸ソーダの含有量はク リ オ リ ッ ト の 生 成 率 に 殆 ど 影 響 を 及 ぼ す 事 な き も ナトリウム硫酸ソーダの含有量 1.5g / 100^{cc} 以上になるに及び僅かに其生成率減少せり。

ク リ オ リ ッ ト の 組 成

各溶液より生成せしク リ オ リ ッ ト の 組 成 は 殆 ど 差 異 な き も ナトリウム硫酸ソーダの含有量 1.5g / 100^{cc} 以上になるに及び其組成も亦僅かに変化せり。

即ちアルミニウムの含有量増加し及対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

然るに實際之迄に述べたる方法に従ひて處理せし場

合は亜硫酸ソーダの場合と全様其含有量 $1.5g/100cc$ 以上になる事なければ此等含有量のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響を考慮する必要なし。

d) 炭酸ソーダ含有量のクリオリツトの生成率

並に組成に及ぼす影響

抽出液中には前記ソーダ塩以外に炭酸ソーダをも含有せり。

而して液中の硫化ソーダを他のソーダ塩に変化せしむる目的にて炭酸瓦斯を吹込む時は硫化ソーダは酸化せられてチオ硫酸ソーダ及び炭酸ソーダ等に分解するを以て更に炭酸ソーダの含有量は増加す。

茲に炭酸ソーダの含有量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。クリオリツトを生成せしむる操作は全く前述の場合と全様なれば茲には省略す。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

第 84 表

供 試 液 組 成 (g/100cc)					備 考
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	
1.0150	0.4252	0.4266	0.5565	8.2520	抽出液に炭酸瓦斯を吹込みしもの
1.0250	0.3780	0.2480	0.6625	8.0550	"
1.0200	0.4095	0.4613	0.7155	7.3770	"
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	8.7325	"
1.0200	0.3780	0.2844	0.9540	7.4200	"
1.0200	0.3780	0.2844	1.0000	7.4200	第5液に炭酸ソーダのみを補給せしもの
1.0270	0.4725	0.5135	1.5000	8.5525	抽出液に炭酸瓦斯を吹込みしもの
1.0200	0.3780	0.2844	2.0000	7.4200	第5液に炭酸ソーダのみを補給せしもの

第 85 表

Na ₂ CO ₃ 含有量 (g/100cc)	クリオリット生成率 (%)
0.5565	99.10
0.6625	99.10
0.7155	99.10
0.8480	99.10
0.9540	99.10
1.0000	99.10
1.5000	99.08
2.0000	99.00

第 86 表

Na ₂ CO ₃ 含有量 (g/100 ^{cc})	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (g/o)					加熱減量
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	
0.5565	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
0.6625	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0.7155	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0.8480	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0.9540	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.0000	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.5000	12.76 (13.39)	31.14 (32.68)	51.33 (53.86)	0.05 (0.05)	"	4.70
2.0000	12.78 (13.42)	31.13 (32.66)	51.32 (53.85)	0.05 (0.05)	"	4.72

此等の実験成績を見るに

ク リ オ リ ッ ト の 生 成 率

一般に炭酸ソーダの含有量はク リ オ リ ッ ト の 生 成 率
に殆ど影響を及ぼす事なし。炭酸ソーダの含有量15g/100^{cc}
以上に於て僅かに減少する傾向を認むるのみ。

ク リ オ リ ッ ト の 組 成

生成せしク リ オ リ ッ ト の 組 成 も 亦 殆 ど 差 異 な く、只
15g/100^{cc}以上に於て僅かに水酸化アルミニウムの混
入を見るのみなり。即ちアルミニウムの含有量増加
し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

然れども本法に従ひて処理せし場合は炭酸ソーダの

含有量 $1.58/100^{\circ}\text{C}$ 以上になる事殆どなければ亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダの場合と全様此等の含有量のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響を考慮する必要なし。

e) 芒硝含有量のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響

抽出液中には前記ソーダ塩以外に少量の芒硝を含有せり。

茲に此等芒硝の含有量とクリオリットの生成率並に組成との関係を明かにすべく次の実験を試みたり。クリオリットを生成せしむる操作は全く前述の場合と全様なるを以て茲には省略す。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

第 87 表

供 試 液 組 成 ($g/100^{\circ}\text{C}$)					備 考
NaF	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4	
1.0200	0.4095	0.4613	0.7155	7.3770	抽出液に炭酸瓦斯を吹込みしもの
1.0270	0.4725	0.5135	1.0370	8.5525	〃
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	8.7325	〃
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	9.0000	第3液に芒硝のみを補給せしもの
1.0300	0.2520	0.1422	0.8480	10.0000	〃

此等の試料液を使用して得たるクリオリツトの生成率は何れも全く差異なく平均99.10%に達せり。

而して此等の場合生成せしクリオリツトの組成も亦殆ど差異なく何れも平均次の如き組成のものを得たり。

クリオリツト 組成 %					
Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	(0.05) (0.05)	痕跡	4.51

斯くの如く抽出液中に含有せらるゝ芒硝の量に多少の増減あるもクリオリツトの生成率並に組成は殆ど影響を受くる事なく本法に依りて製造せる弗化ナトリウム溶液は何等の考慮なく硫酸アルミニウム法にて良好なる結果をもたらす事を認めたり。

第2項 弗化ナトリウム溶液の濃度の クリオリツトの生成率並に組成 に及ぼす影響

前項までに於て抽出液中の弗化ナトリウム以外のソーダ塩の含有量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにせり。

茲に硫酸ソーダを含有せざる溶液に於て其濃度のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響を明かに

せんとす。

即ち次の如き6種の濃度の異なる溶液を調製し既に述べたる方法に従ひて硫酸アルミニウムを添加してクリオリットを生成沈澱せしめ夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

苛化ナトリウム濃度 (比重)	供 試 液 組 成 (g/100cc)				
	NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
1.152	1.0270	0.4725	0.5135	1.0370	2.5525

備考

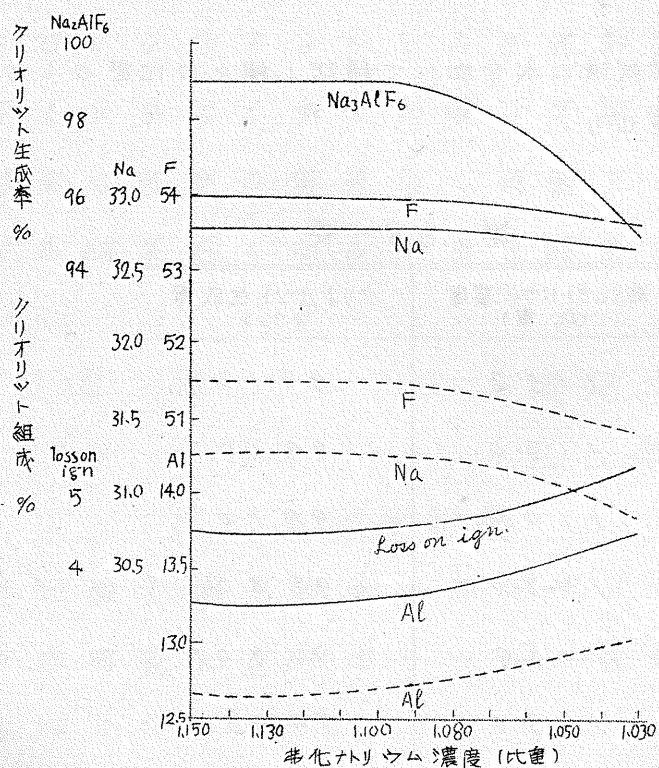
此供試液に水を加へて稀釈し種々の比重のものを調製せり。

第 88 表

苛化ナトリウム濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)
1.152	99.10
1.130	99.10
1.100	99.10
1.080	98.80
1.050	96.80
1.030	94.98

第 89 表

弗化ナトリウム濃度 (比重)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
1.152	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
1.130	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.100	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.080	12.78 (13.40)	31.17 (32.69)	51.33 (53.84)	0.05 (0.05)	"	4.67
1.050	12.91 (13.57)	31.08 (32.68)	51.07 (53.70)	0.05 (0.05)	"	4.90
1.030	12.96 (13.69)	30.84 (32.58)	50.81 (53.68)	0.05 (0.05)	"	5.34



第 54 図

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

クリオリツトの生成率は液の比重 1.10 までは変化なきも其れ以上稀薄になるに従ひて漸次減少せり。

即ち溶液稀薄になるに従ひて液中の弗化ナトリウムと硫酸アルミニウムとの反応減退し従つて反応生成物なるクリオリツトの生成率減少するを以て少なくとも液の比重 1.10 以上の濃度のものを必要とす。

クリオリツトの組成

各溶液より生成せしクリオリツトの組成は液の比重 1.10 までの比較的濃厚なるものより生成せしものは殆ど変化なきも其れ以上稀薄になるに従ひてアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

即ち弗化ナトリウム溶液稀薄になるに従ひて硫酸アルミニウムは弗素と結合する量減少し其一部分はかへつて水酸化アルミニウムとして沈澱しクリオリツトに混入するためなり。其結果加熱減量も増加するに至る。

斯くの如く弗化ナトリウム溶液濃厚なる場合クリオリツトの生成率高く而も組成理論数に近き良品を得るを以て少くとも液の比重 1.10 以上なる事を要す。然るに本法に従ひて処理せし場合は液の比重は常に 1.10 以上あるを以て此等の影響を考慮する必要なし。

以上の実験は實際に螢石を芒硝及び木炭にて處理し抽出せし溶液に炭酸瓦斯吹込操作を施して精製せる溶液に就て行ひたり。

今茲に比較的純粹なる弗化ナトリウム（化学用）を水に溶解し再結晶をせしめ之を水に溶解して種々の濃度の溶液を調製し其濃度とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにせんとす。

即ち次の如き7種の濃度の異なる弗化ナトリウム溶液を調製し既に述べたる方法に従ひて常溫に於て比重1.288の硫酸アルミニウムを理論数添加してクリオリツトを生成せしめ夫々クリオリツトの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 90 表

弗化ナトリウム濃度 (比重)	クリオリツト生成率 (%)
1.040	97.55
1.035	97.55
1.030	97.55
1.025	97.20
1.020	96.60
1.015	95.05
1.010	93.68

第 91 表

弗化トリム濃度 (比重)	クリオリット組成 (%)			
	Al	Na	F	加熱減量
1.040	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
1.035	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
1.030	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
1.025	12.68 (13.30)	31.22 (32.75)	51.44 (53.95)	4.66
1.020	12.88 (13.61)	31.02 (32.77)	50.74 (53.61)	5.36
1.015	13.20 (13.97)	30.80 (32.59)	50.50 (53.44)	5.50
1.010	13.42 (14.23)	30.62 (32.47)	50.26 (53.30)	5.70

此等の実験成績を見れば明かなる如く一般にクリオリットの生成率は稍々低下せり。而して液の稀薄になるに従ひて漸次クリオリットの生成率減少せり。即ち比重 1.030 以下になるに従ひて其生成率減少す。又此場合各溶液より生成せしクリオリットの組成を見るに液の稀薄になるに従ひてアルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

即ち液の比重 1.030 以下になるに従ひて水酸化アルミニウムの混在する量増加せり。

此等の実験成績を以て見れば本法に依る場合に比しクリオリットの生成率稍々減少せるも其組成は理論数に近き良好なるものなり。

即ち本法に依る場合は弗化ナトリウム以外のソーダ塩を含有するを以てクリオリットの組成理論数に近き良好なるものを得るには少くとも液の比重 1.10 以上のものを要するも弗化ナトリウムのみの溶液に於ては液の比重 1.030 の濃度のものにて充分なり。

然るに比較的純粹なる弗化ナトリウム溶液中に少量の炭酸ソーダを含有せる場合クリオリットの生成率稍増加する事を認めたり。

茲に於て更に液中の炭酸ソーダの含有量とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく比重 1.040 の弗化ナトリウム溶液 100^{cc} 中に 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 g 炭酸ソーダを含有せるものを調製しクリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 92 表

Na ₂ CO ₃ 含有量 (g/100 ^{cc})	クリオリット生成率 (%)
0.5	99.30
1.0	99.30
1.5	99.30
2.0	99.25
3.0	99.12
4.0	99.07

第 93 表

Na ₂ CO ₃ 含有量 (g/100°)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)			
	Al	Na	F	加熱減量
0.5	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	4.40
1.0	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	4.40
1.5	12.68 (13.26)	31.30 (32.74)	51.62 (54.00)	4.40
2.0	12.80 (13.49)	31.00 (32.70)	51.02 (53.80)	5.18
3.0	12.90 (13.60)	30.90 (32.58)	51.00 (53.78)	5.18
4.0	13.26 (13.92)	30.85 (32.54)	50.74 (53.52)	5.20

此等の実験成績を見れば明かなる如くクリオリットの生成率は前記の場合に比し稍々増加せり。

然れども 1.5g/100° 以上含有する場合は反つて其生成率減少するに至る。即ちアルカリ性増大する結果なり。

而して此場合各溶液より生成せしクリオリットの組成を見るに 1.5g/100° までは殆ど差異なく何れも理論数に近き良好なるものなれども其れ以上炭酸ソーダ含有する場合はアルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。即ち水酸化アルミニウムの混入する量増加す。

此最良條件の下に於けるクリオリットの生成率は本法に依る場合に比し稍々増加するも其組成は殆ど差

異なりし。

此等の結果より考察するに弗化ナトリウムの溶液に硫酸アルミニウムを添加してクリオリットを生成せしむる場合弗化ナトリウムのみの場合には極めてアルカリ性微弱なるため（弗化ナトリウム飽和液 $\text{pH}^{18^\circ} 8.35$ ）硫酸アルミニウムとの反応稍々減退するも少量の炭酸ソーダの存在に依りてアルカリ性を呈する時は硫酸アルミニウムとの反応促進せられクリオリットの生成率は増加するものと解せらる。

是を以て見れば本法に依りて造りたる弗化ナトリウム溶液は少量の炭酸ソーダ等を含有了アルカリ性を呈するを以て極めて良好なる條件の下にあるなり。

第3項 硫酸アルミニウムの濃度のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響

弗化ナトリウム溶液と硫酸アルミニウムとの反応に於て弗化ナトリウム溶液の濃度高き場合良好なる結果を得る事は既に前項に於て記述せり。

茲に添加すべき硫酸アルミニウムの濃度とクリオリットの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

硫酸アルミニウムの濃度を次の如く変化せしめ前全様の操作にてクリオリットを生成沈澱せしめ夫々ク

リオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

供 試 液 組 成 (g/100cc)					備 考
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	
1.0250	0.3780	0.2480	0.6625	0.6625	抽出液に炭酸瓦斯を吹込みしもの

第 94 表

硫酸アルミニウム濃度 (比重)	クリオリット生成率 (%)
1.288	99.10
1.150	98.86
1.098	98.35
1.074	97.80
1.054	97.26
1.032	96.52

第 95 表

硫酸アルミニウム濃度 (比重)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
1.288	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
1.150	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.098	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
1.074	12.70 (13.30)	31.24 (32.73)	51.44 (53.89)	0.05 (0.05)	"	4.56
1.054	12.75 (13.37)	31.22 (32.73)	51.36 (53.84)	0.05 (0.05)	"	4.62
1.032	13.00 (13.68)	31.06 (32.69)	50.88 (53.56)	0.05 (0.05)	"	5.01

此等の実験成績を見るに

クリオリツトの生成率

硫酸アルミニウムの稀薄になるに従ひてクリオリツトの生成率減少せり。

クリオリツトの組成

此等各種の濃度の硫酸アルミニウムに依りて生成せしクリオリツトの組成は硫酸アルミニウムの比重 1.098 迄の比較的濃厚なる場合は殆ど差異なく何れも理論数に近き良品なるも其れ以上稀薄になるに従ひてアルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

即ち水酸化アルミニウムの混入する量増加するに至る。従つて加熱減量は漸次増加せり。

斯くの如く硫酸アルミニウムの濃度はクリオリツトの生成率並に組成に著しき影響を及ぼす事なきも通常比重 1.098 以上の濃厚なるものを使用する場合其生成率高く而も組成正しき良品を得べし。

第4項 硫酸アルミニウムの添加量の クリオリツトの生成率並に組 成に及ぼす影響

弗化ナトリウム溶液に添加する硫酸アルミニウムの量を理論数より過少或は過剰にせし場合此等の添加量のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響を

明かにすべく次の実験を試みたり。

即ち弗化ナトリウム溶液に比重 1.288 の硫酸アルミニウムを液中の弗化ナトリウムに相當する計算量より 10% 過剰のものより 30% 過剰のもの、各種を添加して全て前述の方法と全様にしてクリオリットを生成せしめ夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

供 試 液 組 成 g/100 ^{cc}				
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
1.0250	0.3780	0.2480	0.6620	8.0550

備 考

此供試液は抽出液に炭酸瓦斯を吹込みて精製せしものなり。

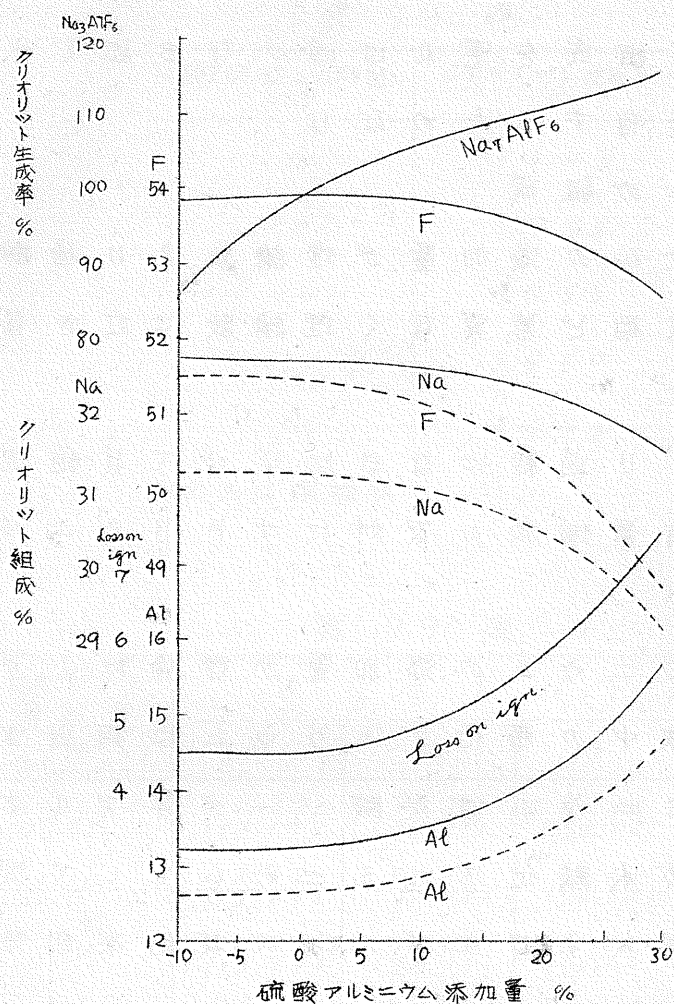
第 96 表

硫酸アルミニウム添加量 (%)	クリオリット生成率 (%)
- 10	86.50
- 5	94.02
0	99.10
5	103.00
10	106.12
20	111.80
30	115.68

(但 0% は理論数)

第 97 表

硫酸アルミニウム 添加量 (%)	クリオリット組成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
- 10	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕 跡	4.51
- 5	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
0	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	"	4.51
5	12.72 (13.36)	31.18 (32.70)	51.40 (53.90)	0.05 (0.05)	"	4.65
10	12.90 (13.55)	31.05 (32.61)	51.20 (53.78)	0.05 (0.05)	"	4.80
20	13.35 (14.17)	30.45 (32.32)	50.35 (53.45)	0.05 (0.05)	"	5.80
30	14.60 (15.75)	29.25 (31.56)	48.75 (52.61)	0.05 (0.05)	"	7.34



第 55 図

此等の実験成績を見るに

クリオリットの生成率

硫酸アルミニウムの添加量の増加と共に其生成率増加せり。

硫酸アルミニウムの添加量が理論数より過剰の場合其生成率の少量なる事は容易に首肯し得べし。

而して添加量の過剰になるに従ひて100%以上の数値を得たるは其組成を見れば明かなる如く水酸化アルミニウムを含有するためなり。

クリオリットの組成

硫酸アルミニウムの添加量が理論数より過剰の場合は何れも其組成殆ど差異なく理論数に近き良好なるものなり。

然るに理論数より過剰になるに従ひて其組成中アルミニウムの含有量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。

即ち硫酸アルミニウムの添加量が理論数より過剰になるに従ひて液中の弗化ナトリウムに相当する以上の余分のアルミニウムは炭酸ソーダ等アルカリ性物質の存在のため水酸化アルミニウムとして沈澱しクリオリットに混入するためにして其結果加熱減量も亦増加せり。

今茲に比較的純粹なる弗化ナトリウム(化学用)を水に溶解し再結晶をせし後比重1.040になる様に弗化ナトリウム溶液を調製し之に添加すべき硫酸アルミニウムの量を理論数より10%過剰のもの及び10, 20, 30%過剰に添加して全て之迄の方法と全様にしてクリオリットを生成せしめ夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

第 98 表

硫酸アルミニウム添加量 (%)	クリオリット生成率 (%)
-10	86.43
0	97.55
10	97.55
20	97.50
30	97.40

(0%は理論数)

第 99 表

硫酸アルミニウム 添加量 (%)	ク リ オ リ ッ ト 組 成 (%)			
	Al	Na	F	加熱減量
-10	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
0	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
10	12.62 (13.19)	31.35 (32.78)	51.66 (54.02)	4.37
20	12.74 (13.36)	31.16 (32.70)	51.40 (53.90)	4.69
30	13.01 (13.67)	30.94 (32.50)	51.24 (53.83)	4.81

斯くの如く純弗化ナトリウム溶液に於て硫酸アルミニウムの添加量が理論数より過剰の場合クリオリットの生成率の少量なる事は首肯し得るも理論数より過剰添加するも其生成率殆ど変化なく反つて僅かに減少する傾向あり。

即ち弗化ナトリウム溶液中に炭酸ソーダの如きアルカリ性物質の存在なき結果にして液中の弗化ナトリウムと反應せし以外の過剰の硫酸アルミニウムはアルカリの存在なきを以て分解せらるゝ事殆どなく水酸化アルミニウムの生成は極めて少量なり。

之に反し本法にて造りたる弗化ナトリウム溶液は炭酸ソーダを含有するを以て硫酸アルミニウムの過剰を添加する場合は既に述べたる如く少量の水酸化アルミニウムの混入を来たし爲めに其生成率も増加するに至る。

是を以て見ればアルカリ性を呈する溶液に於ては硫酸アルミニウムの添加量は正しく理論数を添加せし場合に於てのみクリオリツトの生成率高く而も組成正しきものを得る事を認めたり。

第5項 處理温度のクリオリツトの生

成率並に組成に及ぼす影響

之迄の実験に於ては全て常温に於て弗化ナトリウム溶液に硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリツトを生成せしめたり。

茲に其處理温度とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにすべく次の実験を試みたり。

既に述べたる如く炭酸瓦斯處理を施して精製したる弗化ナトリウム溶液の一定量を採り 15, 30, 50, 70, 90°C

の温浴上に係ち此等には比重 1.288 の硫酸アルミニウムを夫々理論数を添加し 1 時間の後濾別洗滌し 110°C にて 3 時間乾燥せし後夫々クリオリットの生成率並に組成を求めたり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

但此處に使用せし試料液は次の如き組成のものなり。

供 試 液 組 成 (g/100cc)				
NaF	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
1.0250	0.3780	0.2480	0.6620	8.0550

第 100 表

温 度 (°C)	クリオリット生成率 (%)
15	99.10
30	99.10
50	98.60
70	98.08
90	97.35

斯くの如くクリオリットの生成率は温度の上昇するに従ひて僅かに減少せり。

然れども此場合生成せしクリオリットの組成は何れも殆ど差異なく平均次の如き組成のものを得たり。

クリオリット組成 (%)					
Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	痕跡	4.51

是を以て見ればクリオリットの生成は常温に於て行ふ時は其生成率高く而も組成理論数に近き良好なる結果を得へし。

第6項 總括

以上各項に於て詳述せし実験成績を總括せば次の如し。

1) 抽出液中の弗化ナトリウム以外のソーダ塩含有量とクリオリットの生成率並に組成との關係を探究し液中の硫化ソーダの存在はクリオリットの生成を阻害し更に生成せしクリオリットの組成にも影響を及ぼし其組成中アルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量を減少す。

而して此等の成分を検討せしに常にクリオリットに水酸化アルミニウムの混在せる以外何物も認めず。

又亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、芒硝等の存在は何れもクリオリットの生

成率並に組成に殆ど影響なき事を認めたり。

- 2) 弗化ナトリウム溶液の濃度、硫酸アルミニウムの濃度及び添加量、處理溫度等のクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす影響を探究し弗化ナトリウム溶液の比重 1.10 以上のものを使用し常溫に於て可及的濃厚なる硫酸アルミニウムを理論数添加せし場合クリオリツトの生成率高く組成正しき事を明かにせり。

- 3) 更に純弗化ナトリウム溶液に就き其濃度、炭酸ソーダ含有量及び硫酸アルミニウムの添加量とクリオリツトの生成率並に組成との關係を明かにし本法にて造りたる弗化ナトリウム溶液との差異を明かにせり。

- 4) 之を要するに本法にて製造せし弗化ナトリウム溶液を使用して容易に純粹なるクリオリツトを製造し得る事を明かにせり。

第 4 章

人 造 ク リ オ リ ッ ト の 性 状

余の人造クリオリットの新製造法に於て既に明示したる最良の條件の下に製造せし所謂人造クリオリットの性狀並に天然クリオリットの性狀との差異に就いて記述せんとす。

第 1 節 天 然 ク リ オ リ ッ ト と 人 造 ク リ オ リ ッ ト と の 差 異

天然クリオリットは單斜晶系に属し結晶は立方体に似たる外觀を呈す。其質脆弱にして2.5-3.0の硬度を有し無色或は灰白色乃至黄白色を呈す。

比重は2.95~3.00にして熔融点は 1000°C 附近なり。之を加熱せば容易に熔融し冷却するに至り乳色硝子状を呈す。而して加熱に依りて若干の弗化アルミニウム揮発し又乳濁後弗化ナトリウムの発生を伴ふものなり。

人造クリオリットと天然クリオリットの識別に

Springel⁽⁴⁸⁾識別法あり。

Springel氏は次の試験法に依りて天然と人造クリオリットを識別し得る事を報告せり。

1) クリオリットをグリセリンにて浸して顯微鏡下に覗ふ時は天然クリオリットは強き光沢を有し透明なるも人造クリオリットは光沢なく白色不透明なり。

2) 天然クリオリットは常に中性なれども人造クリオリットは常に中性ならず。

3) クリオリットの粉末を冷水と混すれば天然クリオリットは直ちにゼラチン状の透明なるもの器底に沈積するも人造クリオリットは長時間乳色懸濁状を呈す。

4) クリオリットを水と煮沸し濾別後の濾液に次の試験を行ふ時は両者の差異を識別し得べし。

a) 濾液を乾涸せば人造クリオリットは3%以上の残渣あり。

b) 天然クリオリットの液は水酸化バリウム、塩化バリウムに依りて沈澱を生ぜざるも人造クリオリットの液は白色の沈澱を生ず。

c) 両者とも醋酸鉛に依りて沈澱を生ずるも天然クリオリットの方は其過剰に溶解す。

5) 塩酸にてクリオリットを抽出しアムモニアを添加する時は天然クリオリットはアルミニウムの沈澱なきも人造クリオリットの方は少量の沈澱を生ず。

6) 0.5g 許りのクリオリットを10cc のフロモホル

ム (比重 2.83) と振盪せば人造クリオリットは浮游するも天然クリオリットは 30 分以内に沈澱す。

7) 5 g の天然クリオリットを 20% の塩化アルミニウム 220°C と煮沸せば徐々に溶解し 2~3 時間後には珪酸の少量を残すのみなれども人造クリオリットは直ちに溶解す。

本法に依りて生成せしクリオリットは無定形ゼラチン状の沈澱にして之を 110°C にて乾燥し粉末にせしものなり。此物は尚若干の水分を含有せり。

然れども之を 650°C にて加熱する時は其等の水分放出し後に記述する如く比重も増加するに至る。

茲に本法に依りて生成せし人造クリオリットに於て Springel 氏の識別法に従ひて試験せし結果に就て記述せん。

1) 人造クリオリットをクリセリンにて浸して顕微鏡下に覗へば天然クリオリットと殆んど差異なきも稍々光沢に乏しき事を観察せるも判然たる差異を呈せず。

然るに人造クリオリット中アルミニウムの含有量若く反対にナトリウム及び希素の量減少せるもの即ちクリオリットに水酸化アルミニウムを含有せるものは全く光沢に乏しく不透明なる白色体を呈せり。

2) 人造クリオリツトの生成に當り良く洗滌せしものは殆ど中性にして不注意なる洗滌を施せしものはフェノールフタレーンにても赤色を呈する事あり。

3) 人造クリオリツトを冷水と混ぜし場合クリオリツトの組成が理論数に近き良好なるものは天然クリオリツトと全様直ちにゼラチン状の透明なるものの器底に沈積するもクリオリツトの組成中アルミニウムの含有量多きもの即ち水酸化アルミニウムの混在せるものに在りては乳色懸濁状を呈す。

4) a) 人造クリオリツトの組成理論数に近く而も洗滌充分なるものは乾涸せし場合と雖も3%以下の残渣あるのみにして天然クリオリツトの場合と何等異なる事なし。

然るに人造クリオリツトの組成が理論数より遠きもの即ち水酸化アルミニウムを混在せるもの且つ洗滌不充分なるものは乾涸せし場合3%以上の残渣に達する事あり。

b) 充分洗滌したる組成正しき人造クリオリツトは水酸化バリウム及び塩化バリウムに依りて沈澱する事殆どなし。

然れども洗滌不充分なるもの及び組成中水酸化アルミニウムの混在せるものにありて

は両者に依りて白色の沈澱を生ず。

- c) 人造クリオリツトの組成が理論数に近かく而も洗滌充分なるものは天然クリオリツトと全様に醋酸鉛に依りて沈澱を注ずるも其過剰に溶解す。

此場合も亦組成中水酸化アルミニウムの混在せるもの且つ洗滌不充分なるものは少量の沈澱を残す。

- 5) 塩酸にて抽出せし場合組成正しき人造クリオリツトは天然クリオリツトと全く全様なるも組成中水酸化アルミニウムの含有せるものによりてはアムモニアによりて少量のアルミニウム沈澱す。

- 6) 組成正しく而も 650°C にて焼成せしものは全く天然クリオリツトと全様なり。然るに組成中アルミニウムの量多きもの即ち水酸化アルミニウムの混在せるものは浮游す。

- 7) 組成正しきものは天然クリオリツトと全く差異なし。

斯くの如く人造クリオリツトの組成理論数に近き良好なるものは全く天然クリオリツトと全様にして *Springel* 氏の識別法にては判別するを得ず。

然れども人造クリオリツトの組成中アルミニウムの含有量増加し及対にナトリウム及び弗素の量の減少

せるもの即ち水酸化アルミニウムを含有せるもの又は洗滌不充分なるものに於ては Springel 氏の識別法に依りて天然クリオリットとの差異を判別し得べし。

第2節 人造クリオリットの加熱に 依る重量変化

前節に於て明かなる如く人造クリオリットの組成正しきものは天然クリオリットと殆ど差異なく Springel 氏の識別法を適用し得ざる事を認めたり。

然れども人造クリオリットは其成分の結合機構上天然クリオリットと何等かの相違あるかも知れず。

又クリオリットは従来乳濁剤として使用せられしが乳濁作用のみならず媒熔剤としても働くものにして其向成分の揮発分解を伴ふものなり。

茲に於て天然クリオリット、人造クリオリットの組成正しきものと及び人造クリオリットの組成中アルミニウムの含有量多く反対にナトリウム及び弗素の量少なきもの即ち水酸化アルミニウムの混在せるものと及び水酸化アルミニウム單獨のものを夫々加熱し加熱に依る重量変化曲線を求め此等を比較すれば或る程度まで両者の組成並に成分の結合機構の状態を窺知する事を得べしと考へ次の実験を試みたり。

1) 2分間に 5°C 宛上昇の場合

2) 各温度に1時間加熱の場合

即ち何れも本式熱天秤を使用し試料約0.15gを所定の白金坩堝に正確に秤量し第1の場合は加熱速度を2分間に5°Cの割合にて110-1000°Cに上昇せしめ其間の分解に基く重量変化を2分間毎に記録せり。第2の場合は前者と全様なるも此場合は全一温度に1時間加熱し50°C置きに110-1000°C間の重量変化を記録せり。

此等の重量変化を百分率にて示せば次の如し。

但熱天秤の目盛1mmの変化は0.00043gに相當す。

尚本実験に使用せしクリオリットの組成は次の如きものなり。

第101表

成分	NR. 1 天然クリオリット	NR. 2 人造クリオリット	NR. 3 人造クリオリット	NR. 4 人造クリオリット
Al	12.80	12.66 (13.26)	14.51 (15.53)	26.72 (31.67)
Na	32.80	31.27 (32.75)	29.79 (31.89)	21.78 (25.81)
F	53.80	51.51 (53.94)	49.08 (52.55)	35.88 (42.52)
SiO ₂	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
Fe ₂ O ₃	0.05	—	—	—
CaO	0.24	—	—	—
SO ₃	—	0.05 (0.05)	0.04 (0.04)	0.04 (0.05)
加熱減量	0.80	4.51	6.61	15.62

NR. 5 水酸化アルミニウム

硫酸アルミニウムの溶液にアモニアを加へて沈澱せしめ濾別洗滌後110°Cに3時間乾燥せしものなり。

第 102 表

加 熱 溫 度 (°C)	減 量 (%)					加 熱 溫 度 (°C)	減 量 (%)				
	№1	№2	№3	№4	№5		№1	№2	№3	№4	№5
110	0	0	0	0	0	220	0.27	2.58	3.16	6.70	13.02
115	"	0.30	0.30	0.30	0.30	225	"	"	"	6.90	13.50
120	"	0.43	0.65	0.65	0.70	230	"	"	3.37	7.15	14.00
125	"	"	0.85	1.10	1.15	235	"	"	"	7.30	14.52
130	"	0.64	1.10	1.50	1.60	240	"	"	"	7.55	15.05
135	"	"	1.35	1.90	2.00	245	"	"	"	7.80	15.40
140	"	0.86	1.48	2.50	2.60	250	"	"	3.48	7.95	15.95
145	"	"	1.60	2.65	2.88	255	"	"	3.58	8.06	16.23
150	0.05	"	1.89	3.09	3.33	260	"	"	3.69	8.17	16.69
155	"	0.94	"	3.38	4.05	265	"	"	"	8.30	17.15
160	"	1.29	2.00	3.70	4.58	270	"	3.01	3.79	8.40	17.61
165	"	"	2.10	4.00	5.25	275	"	"	"	8.55	17.84
170	0.13	"	2.21	4.30	5.90	280	"	"	"	8.68	18.14
175	"	1.50	"	4.56	6.60	285	0.33	"	"	8.80	18.40
180	"	"	2.53	4.82	7.35	290	"	"	4.00	8.90	18.75
185	0.22	1.72	"	5.10	8.00	295	"	3.10	4.11	"	19.02
190	"	"	2.74	5.38	8.90	300	"	3.23	"	9.10	19.25
195	"	1.93	2.84	5.70	9.70	305	"	"	"	"	19.55
200	0.27	"	2.95	5.90	10.78	310	0.41	"	"	9.28	19.85
205	"	2.15	3.05	6.08	11.20	315	0.46	"	"	"	20.18
210	"	"	"	6.16	11.90	320	"	"	"	9.40	20.48
215	"	2.37	"	6.55	12.41	325	"	3.31	"	9.55	20.55

(220)

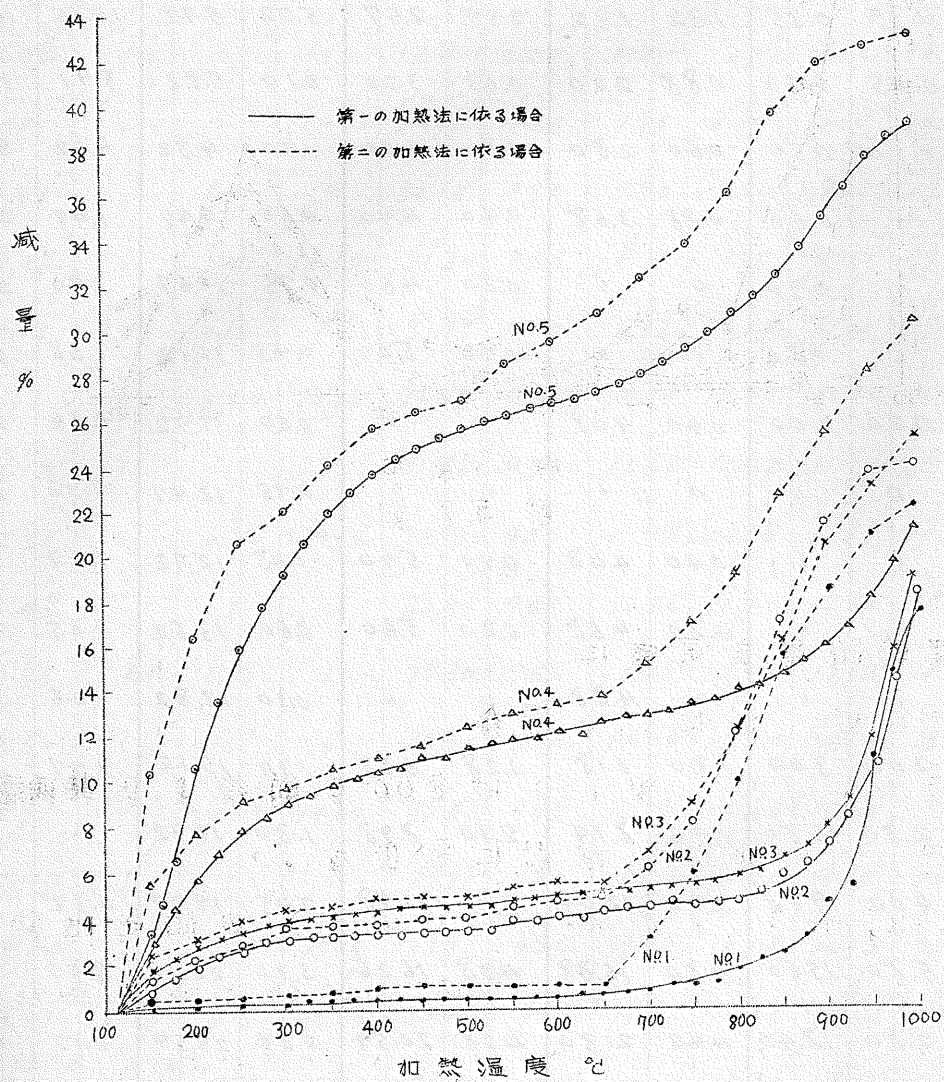
加熱溫度 (°C)	減 量 (%)					加熱溫度 (°C)	減 量 (%)				
	NR.1	NR.2	NR.3	NR.4	NR.5		NR.1	NR.2	NR.3	NR.4	NR.5
330	0.46	3.31	4.21	9.62	20.98	445	0.55	3.31	4.64	10.80	24.78
335	"	"	"	9.70	21.25	450	"	3.44	"	11.19	24.80
340	"	"	"	9.78	21.50	455	"	"	"	"	24.95
345	0.55	"	"	"	21.70	460	"	"	"	"	25.05
350	"	"	"	10.01	21.95	465	"	"	"	"	25.16
355	"	"	"	"	22.10	470	"	"	"	"	25.20
360	"	"	"	"	22.38	475	"	"	"	"	25.30
365	"	"	"	10.10	22.50	480	"	"	"	11.25	25.40
370	"	"	4.32	"	22.70	485	"	"	"	"	25.46
375	"	"	4.43	10.20	22.88	490	"	"	"	"	25.50
380	"	"	"	10.30	23.10	495	"	"	"	"	25.60
385	"	"	"	"	23.20	500	"	"	"	11.48	25.72
390	"	"	"	10.38	23.40	505	"	"	"	"	25.78
395	"	"	"	10.40	23.53	510	"	"	"	11.52	25.81
400	"	"	"	10.46	23.73	515	"	"	"	"	25.90
405	"	"	"	"	23.80	520	"	"	"	11.78	25.93
410	"	"	4.53	10.60	23.95	525	"	"	"	"	26.03
415	"	"	"	"	24.08	530	"	3.66	4.74	"	26.12
420	"	"	"	"	24.20	535	"	"	"	"	26.18
425	"	"	4.64	"	24.30	540	"	"	"	"	26.20
430	"	"	"	10.80	24.40	545	"	"	4.85	"	"
435	"	"	"	"	24.52	550	"	3.87	4.95	"	26.35
440	"	"	"	"	24.65	555	"	"	"	"	"

加熱溫度 (°C)	減 量 (%)					加熱溫度 (°C)	減 量 (%)				
	NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5		NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5
560	0.55	3.87	4.95	11.90	26.40	675	0.82	4.40	5.30	12.80	27.50
565	"	"	"	"	"	680	0.87	"	"	"	27.62
570	0.57	"	"	"	26.50	685	"	"	5.35	"	27.70
575	"	"	"	12.00	"	690	"	"	"	"	27.80
580	"	"	"	"	26.60	695	"	"	"	"	"
585	"	"	"	"	"	700	"	"	5.38	13.03	27.96
590	"	4.09	"	12.08	"	705	1.00	"	"	"	28.08
595	"	"	"	"	26.70	710	"	"	5.42	"	28.16
600	"	"	"	"	26.80	715	"	"	"	"	28.25
605	"	"	"	"	"	720	"	"	5.45	"	28.38
610	"	"	"	12.25	"	725	1.15	4.63	"	"	28.50
615	"	"	"	"	"	730	"	"	"	"	28.60
620	0.68	"	5.10	"	26.91	735	"	"	"	"	28.70
625	"	"	"	"	"	740	"	"	"	13.38	28.80
630	"	"	"	12.40	27.00	745	"	"	"	"	28.98
635	"	"	5.20	"	"	750	"	"	5.50	"	29.10
640	0.74	"	"	12.67	27.10	755	"	"	"	"	29.20
645	"	"	"	"	27.18	760	1.22	"	"	13.60	29.38
650	"	4.30	5.25	"	27.20	765	1.30	"	"	"	29.50
655	"	"	"	"	"	770	1.36	"	5.60	"	29.60
660	0.82	4.40	"	"	27.30	775	"	"	"	"	29.80
665	"	"	"	"	27.38	780	1.41	"	"	"	29.95
670	"	"	5.30	"	27.42	785	"	"	"	"	30.10

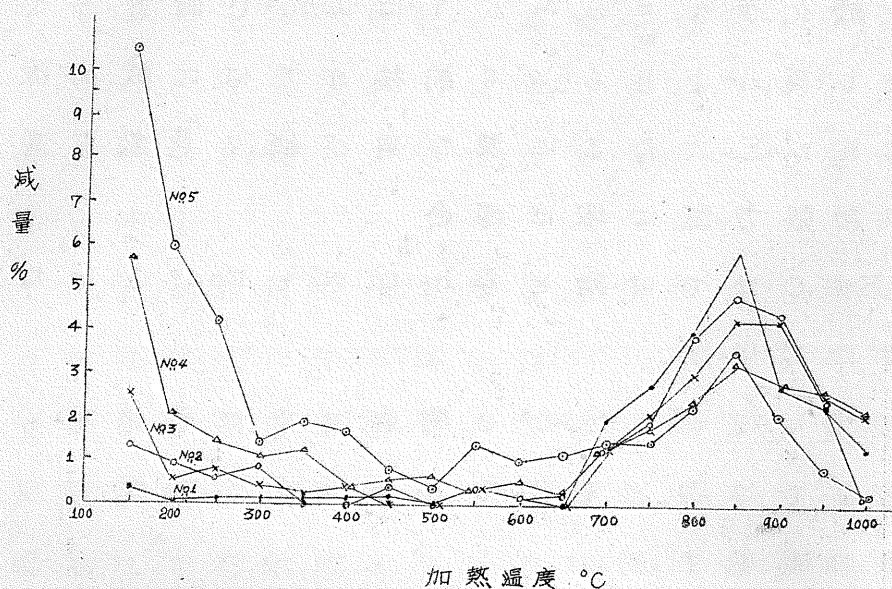
加熱溫度 (°C)	減 量 (‰)					加熱溫度 (°C)	減 量 (‰)				
	NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5		NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5
790	1.58	4.63	5.70	13.85	30.26	905	4.91	7.15	8.15	15.91	35.00
795	1.64	"	"	"	30.42	910	5.71	8.08	8.40	16.20	35.30
800	1.68	"	5.80	14.14	30.60	915	6.11	"	8.68	16.40	35.60
805	1.77	"	"	"	30.80	920	6.80	"	8.80	16.60	35.95
810	1.85	"	"	"	30.98	925	7.35	8.30	9.10	16.85	36.18
815	1.91	"	6.05	"	31.18	930	7.90	8.50	9.40	17.00	36.50
820	2.05	"	"	14.30	31.30	935	8.71	9.05	9.75	17.30	36.80
825	2.13	5.05	6.15	"	31.48	940	9.68	10.20	10.00	17.52	37.05
830	"	"	6.20	14.40	31.60	945	10.38	10.40	10.40	17.80	37.38
835	2.18	"	"	"	31.80	950	11.18	10.52	11.94	17.97	37.55
840	2.31	"	6.38	14.58	31.93	955	11.78	10.58	12.55	18.35	37.76
845	2.45	"	"	"	32.20	960	12.56	11.40	12.80	18.60	37.95
850	2.55	5.89	6.75	"	32.30	965	13.48	12.40	13.62	18.95	38.18
855	2.60	"	"	"	32.60	970	14.00	13.20	14.60	19.35	38.35
860	2.72	"	7.00	14.90	32.80	975	14.72	14.40	15.20	19.67	38.48
865	2.77	"	"	"	32.98	980	15.50	14.80	16.15	20.00	38.60
870	3.00	"	7.10	15.15	33.20	985	16.38	15.58	16.90	20.40	38.72
875	3.13	6.33	7.15	15.25	33.45	990	16.90	16.38	17.60	20.60	38.81
880	3.26	"	7.38	15.40	33.72	995	17.42	17.42	18.10	20.95	38.90
885	3.48	6.73	7.50	15.48	33.95	1000	17.83	17.89	18.94	21.16	38.98
890	3.81	"	7.60	15.60	34.20						
895	4.07	"	7.72	15.80	34.42						
900	4.62	7.15	7.88	15.91	34.75						

第 103 表

加 熱 温 度 (°C)	N. 1		N. 2		N. 3		N. 4		N. 5	
	各温度に於ける減量 (%)	110°C 以上の減量 (%)	各温度に於ける減量 (%)	110°C 以上の減量 (%)	各温度に於ける減量 (%)	110°C 以上の減量 (%)	各温度に於ける減量 (%)	110°C 以上の減量 (%)	各温度に於ける減量 (%)	110°C 以上の減量 (%)
150	0.35	0.35	1.32	1.32	2.57	2.57	5.72	5.72	10.55	10.55
200	0.05	0.40	0.88	2.20	0.63	3.20	2.10	7.82	5.91	16.46
250	0.10	0.50	0.60	2.80	0.80	4.00	1.50	9.32	4.22	20.68
300	"	0.60	0.88	3.68	0.40	4.40	0.60	9.92	1.47	22.15
350	"	0.70	0	"	0.20	4.60	0.75	10.67	1.90	24.05
400	"	0.80	"	"	0.40	5.00	0.45	11.12	1.68	25.73
450	0.20	1.00	0.40	4.08	0	"	0.60	11.72	0.84	26.57
500	0	"	0	"	"	"	0.75	12.47	0.42	26.99
550	"	"	0.40	4.48	0.40	5.40	0.45	12.92	1.47	28.46
600	"	"	0.20	4.68	0.20	5.60	0.60	13.52	1.05	29.51
650	"	"	"	4.88	0	"	0.30	13.82	1.26	30.77
700	2.00	3.00	1.30	6.18	1.28	6.88	1.30	15.12	1.47	32.24
750	2.80	5.80	1.96	8.14	2.10	8.98	1.80	16.92	"	33.71
800	4.00	9.80	3.90	12.04	3.00	11.98	2.45	19.37	2.32	36.03
850	5.80	15.60	4.84	16.88	4.28	16.26	3.31	22.68	3.57	39.60
900	2.80	18.40	4.42	21.30	4.28	20.54	2.86	25.54	2.12	41.72
950	2.40	20.80	2.44	23.74	2.56	23.10	2.71	28.25	0.84	42.56
1000	1.30	22.10	0.22	23.96	2.14	25.24	2.25	30.50	0.21	42.77



第 56 図



加熱温度 °C

第 57 図

此等の実験結果を見るに

第 1 の加熱方法に依る場合

No. 1 (天然クリオリット) は 800°C 前後より其減量増加し 900°C 附近よりは急激に減少す。

然るに No. 2, No. 3 (人造クリオリット) の如き比較的其組成理論数に近きものは 300°C 前後までに其含有せる水分の蒸発に依る減量を示し 800°C 附近までは大なる変化なきも 800°C を過ぐるに至り急激に減少す。

No. 4 (人造クリオリット) の如き其組成中アルミニウムの含有量多きものは 300°C 附近までに急激に減

少し其より 850°C 附近までは徐々に減少し 850°C 前後より再び稍々急激に減少す。

N.5 (水酸化アルミニウム) は 400°C 附近までは急激に減少し其れより 650°C 前後までは比較的徐々に減少し其れ以上になるに及び再び稍々急激に減少す。

第2の加熱方法に依る場合

N.1 は 650°C までは殆ど変化なきも 700°C になるに至り急激に減少す。

N.2、N.3 は何れも 300°C 附近までに稍急激に減少し 650°C までは殆ど変化なきも 700°C 以上になるに至り急激に減少す。

N.4 は 250°C 附近までには一度急激に減少し其れより徐々に減少し 650°C を過ぐるに至り急激に減少す。

N.5 は 300°C 附近までに急激なる減量を来とし其れより 500°C 前後までは徐々に減少し其れ以上になるに至り稍々急激に減少せり。

而して第2の加熱方法に於ける各温度の減量を見るに何れも 150°C より上昇するに従ひて其減量減少せり。而して 150°C に於ける減量は N.1 より N.5 になるに及び増加せり。

然るに $450 - 650^{\circ}\text{C}$ までは其減量何れも比較的少く 700°C になるに至り再び増加せり。 850°C に於て何れも其減少率最大値に達し其れより漸次減少せり。

余が既に分析の大要の項に於てクリオリツトの加熱

減量を 650°C にて行ひたるは如上の曲線を見れば明かなる如く 650°C までは含有水分の蒸発に依る減量にして 650°C に於て何れも其減少率最も小なり。

然るに 700°C 以上に於てはクリオリツトの分解に依る減量を伴ふを以て加熱温度を 650°C と定めしは妥当の事と信ず。

而して両者の加熱に依る重量変化曲線を比較するに第1の加熱方法に依る場合は何れも減少率少く且急激に減少する温度は第2の方法に比して高温なり。

之は加熱速度を2分間に 5°C の割合にて上昇せしため或温度にて充分脱水せざるに既に2分間の経過のため次の温度に達するためなり。

然るに同一温度に1時間保つ場合は何れも一定重量に達し充分其温度に於て脱水し盡すためなり。

如上の実験成績を見れば明かなる如く人造クリオリツトの組成理論数に近き良好なるものは (No. 2 のもの) 天然クリオリツト (No. 1 のもの) に比し水分の含有量稍多きのみにして其劃く所の重量変化曲線は殆どよく類似せり。

然るにクリオリツトの組成中アルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せるもの (No. 3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ として 4.76% 含有) (No. 4 $\text{Al}(\text{OH})_3$ として 33.33% 含有) は其劃く所の変化曲線は漸次水酸化アルミニウムの夫れに接近するを認むべし。

即ち此等の結果より考察するにクリオリツトの組成中アルミニウムの量増加しナトリウム及び弗素の量減少せるものはクリオリツトに水酸化アルミニウムの混在せるものにして本法にて生成せしクリオリツトは如何なるものと雖も $x\text{NaF}$ $y\text{AlF}_3$ の結合に於て、 $x = 3$ 、 $y = 1$ モルの比に結合せり。即ちクリオリツト以外の組成の物質の生成する事なき事は既に第2章第3節に於て之を計数的に証明せり。

而も此處に此等の重量変化曲線を見るに及びクリオリツトの組成中アルミニウムの含有量多きものは漸次水酸化アルミニウムのみの変化曲線に接近する事より見て前述の如くクリオリツトに水酸化アルミニウムの混在せるものなりと計数的に証明せし結果を更に肯定せしむべし。

之を要するにクリオリツトの組成理論数に近き良好なるものは其成分の結合機構は天然クリオリツトと殆ど差異なく、又水分の含有量稍々多きのみなり。

又クリオリツトの組成やアルミニウムの含有量多きものは水酸化アルミニウムとしてクリオリツト中に混在せる事をも窺知し得たり。

第3節 人造クリオリットの加熱 温度と比重

人造クリオリットは天然クリオリットに比し稍々多量の水分を含有する事は既に記述せり。

而して此含有水分は加熱温度に依りて脱水せらるゝ程度を異にする事も既に加熱減量曲線にて明かなり。従つて其等の比重も亦幾分変化すべし。

即ち次の如き組成の人造クリオリット約2gを白金坩堝に採り電気爐にて110, 300, 500, 600, 650, 700°Cに於て各々3時間加熱し脱水せしめ之を示シケーター中にて放冷せし後約0.3gを10ccピクノメーターに秤量し15°Cの水を加へポンプにて充分気泡を除去せし後全温度にて秤量し各クリオリットの比重を算出せり。

此等の実験結果を示せば次の如し。

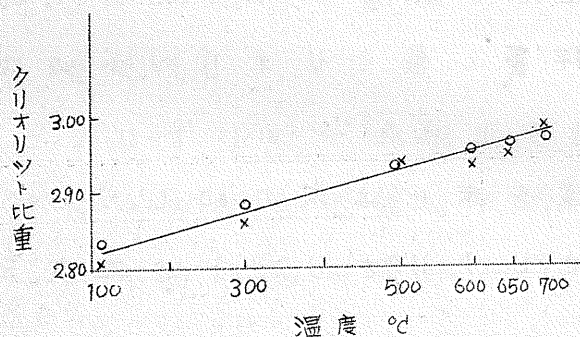
但此處に使用せしクリオリットの組成を示せば次の如し。

	クリオリット組成 (%)					
	Al	Na	F	SO ₃	SiO ₂	加熱減量
N ^o . 1	12.65 (13.25)	31.28 (32.76)	51.54 (53.98)	—	痕跡	4.53
N ^o . 2	12.66 (13.26)	31.27 (32.75)	51.51 (53.94)	0.05 (0.05)	〃	4.51

第 104 表

加熱温度 (°C)	クリオリット比重	
	No. 1	No. 2
110	2.83	2.80
300	2.88	2.86
500	2.93	2.93
600	2.95	2.93
650	2.96	2.95
700	2.97	2.98

天然クリオリット 2.93 — 2.95 — 3.00



第 58 図

斯くの如く加熱温度の上昇と共に其比重は少々直線的に増加せり。

即ち人造クリオリットは水分の含有量天然クリオリットに比し少々多量なるを以て其の比重は小なるも

之を 650°C 前後に煅焼せしものは其比重天然の其れと全く同一の値を得るに至る。

然るに 700°C 前後よりは僅かにクリオリットの分解揮発を伴ふを以て此附近より以上の高温に加熱する事は無意義なり。

第4節 人造クリオリットの乳濁剤としての價值

本法に依りて生成せしめたる人造クリオリットの珉乳濁剤としての價值並に天然クリオリットとの差異に就き次の如き比較試験をなせり。

此處に使用せしクリオリットの組成は次の如し。

第 105 表

成 分	クリオリット組成 (%)		
	天然クリオリット No. 1	人造クリオリット No. 2	人造クリオリット No. 3
Al	12.80	12.65 (13.25)	12.68 (13.26)
Na	32.80	31.28 (32.76)	31.30 (32.74)
F	53.80	51.54 (53.98)	51.62 (54.00)
SiO_2	痕 跡	痕 跡	痕 跡
Fe_2O_3	0.05	—	—
CaO	0.24	—	—
加熱減量	—	4.53	4.40

試験は次の如き配合物を熔融せしもの及びフリットにして之れに粘土5%を混じ鉄板上に施釉して焼付せしものに就て三者の乳濁状態、色調、光沢を比較せり。

第 106 表

配合成分	Nº1	Nº2	Nº3
炭酸ソーダ	11.0	11.0	11.0
長石	24.0	24.0	24.0
硼酸	11.0	11.0	11.0
珪石	35.0	35.0	35.0
硝石	3.0	3.0	3.0
水晶石	17.0	17.9	17.9

Nº2 及び 3 の水晶石 Nº1 に比し稍々多きは人造クリオリットの含有水分を除外して算出せし結果なり。

以上の試験の結果に依れば Nº2 及び Nº3 の人造クリオリットを使用せし場合と雖も乳濁度、色調及び光沢に於て何等天然クリオリットと差異なき事を認めたり。

第 5 章

ソーダ塩の回収及び 副生物の利用

第 1 節 炭酸ソーダの回収及び珪 酸の利用

既に詳述せし如くアルミン酸ソーダ法に依りてクリオリットを生成せしめたる後の濾液は炭酸ソーダの溶液なれば之を煮つめ結晶せしめて炭酸ソーダを回収せり。

即ち珪弗化ナトリウム 11g と結晶炭酸ソーダ 57g を既に述べたる最良條件の下に處理しクリオリットを生成せしめ此濾液より炭酸ソーダを結晶せしめて回収せしに平均 85% の回収率を得たり。

然れども弗化ナトリウム溶液中に少量の珪酸の残留を許容する場合即ち塩酸中和法なる精製法を施さざる場合は平均 110% の回収率を得たり。

斯くの如く回収率大なるは工程中に補足せし酸性炭酸ソーダが炭酸ソーダとして回収せらるるためなり。斯くして回収せし結晶炭酸ソーダは次の珪弗化ナトリウムとの處理に使用す。

硫酸アルミニウム法の場合は最後の溶液は芒硝、酸性炭酸ソーダ及び炭酸ソーダ等を含む。而して

珪弗化ナトリウム 11g と結晶炭酸ソーダ 57g を既に述べたる最良條件の下に處理し硫酸アルミニウムにてクリオリットを生成せしめたるに最後の液中には平均次の如きものを含有せり。

芒硝 5g

酸性炭酸ソーダ 8g

炭酸ソーダ 25g

此等の溶液を蒸発濃縮せば芒硝と炭酸ソーダとの混じたる結晶得らる。

硫酸アルミニウム法に於ては珪弗化ナトリウム溶液中酸性炭酸ソーダの存在を必要とせざるを以て此處に回收せる結晶に更に不足量の結晶炭酸ソーダを補ひて初めの珪弗化ナトリウムの處理に使用する事を得たり。此回收せる結晶を更に 1, 2 回繰返へし使用する時は炭酸ソーダに比し芒硝の量増加し来たるを以て精製して芒硝として他の利用に供し得べし。

珪弗化ナトリウムの結晶炭酸ソーダ處理物を水にて抽出せし場合其液中に溶出せし珪酸の遊離沈澱する事は既に記述せり。

珪弗化ナトリウム 11g を結晶炭酸ソーダ 57g にて處理し抽出せし場合其抽出液より約 1g の珪酸沈澱せり。

此場合遊離せし珪酸は白色無定形のゲル状を呈せり。此珪酸の利用法とし余は水硝子の製造を企て之れに

計算量の苛性ソーダ(比重 1.24)を加へ加熱せしに容易に無色透明なる水硝子を製造する事を得たり。又此珪酸はゲル状なるを以てシリカゲルとして其方面に利用し得べし。

第2節 芒硝の回収及び硫黄の利用

曩きに製造法の大要の項に於て記述せし如く抽出液に炭酸瓦斯又は空気を吹込みて抽出液を精製し之に硫酸アルミニウムを添加してクリオリットを生成せしめたる後の濾液は多量の芒硝及び少量の亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等を含む。而して此溶液を濃縮せば結晶析出するを以て容易に之を回収せらる。

即ち螢石 15 g を採り $\text{CaF}_2:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C} = 1:10:9$ モル比に混和せしものを既に述べたる最良條件の下に處理しクリオリットを生成せしめ其濾液中の芒硝、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の量を定量せり。

其の例を示せば次の如し。

螢石	15 g
抽出水量	1000 cc
クリオリット	10.7 g

第 107 表

成 分	含有量 (g)	初めの芒硝に 対する (%)	回収物全量 に対する (%)
Na_2SO_4	157.3700	57.60	75.48
Na_2SO_3	3.9120	1.62	1.87
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	18.1980	11.98	8.72
Na_2CO_3	29.0016	14.23	13.91

斯くの如く芒硝は約 57.6 % 回収せらる。

斯くして得たる結晶は加熱脱水せしめ初めの熔融處理に使用す。

此際芒硝中に含有せらるゝ他のソーダ塩は其量少量なるを以て 1, 2 回使用し得べく又螢石分解反応に何等の阻害を及ぼさざる事を認めたり。而して亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ等の量漸次増加する時は之を分別結晶せしめ夫々の方面に利用し得べし。

尚此場合炭酸瓦斯精製法に於て硫黄 4.75 g 遊離せり。此硫黄中には微量の珪酸を含有するも微細粉收なれば其方面に用途あるべし。

結 論

本研究に於ける要旨を論述せば次の如し。

本研究に於ては珪弗化ナトリウム及び螢石を原料としてクリオリットを製造する新製造法を提示し、有毒腐蝕性の弗化水素酸を使用する從來のものと比較研究せり。

弗素定量法としては重量法（弗化石灰として）に依りたり。此法は瓦斯分拆法に比し比較的長時間を要するも正確なる結果得らる。

螢石を原料とするクリオリット製造の工程に於ける抽出液中の弗素の定量は重量法を其儘採用し得ざる事を認め一部改良せる方法を提示せり。

即ち該抽出液は少量の芒硝を含有するを以て塩化石灰にて沈澱せしめ醋酸處理法にて弗化石灰のみを分離する事を得ず。此際硫酸石灰も共に沈澱するを以て先づ醋酸處理に依り炭酸石灰のみを分離し弗化石灰と硫酸石灰との合量を秤量し、次に該沈澱を苛性ソーダ溶液にて煮沸して硫酸石灰を溶解せしめ濾別後過剰の塩酸の存在に於て塩化バリウムにて硫酸バリウムを沈澱せしめ之を秤量して硫酸石灰の量に換算し前記合量より差引き其差を以て弗化石灰の量とし重量法を用ひて確實に抽出液中の弗素を定量するを得たり。

又クリオリットは強熱すれば其一部分解して成分の揮発を伴ふものなれば加熱減量測定の温度を限定したり。従来は單に「*dull red* に加熱す」とあるのみにして甚だ漠然とせり。

即ち熱天秤を使用して加熱減量曲線を作り（第4章第2節）其結果より考察して其加熱許容の温度を決定せり。即ち 650°C にて2時間加熱するを最も妥當なる事を明かにせり。

珪弗化ナトリウムは過燐酸石灰肥料工場より多量に副生せらるゝを以て之を原料として結晶炭酸ソーダと熔融し精製後之にアルミン酸ソーダ又は硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを製造したり。

此製造工程に於て珪弗化ナトリウムの結晶炭酸ソーダに依る分解に於て其反應モル比と弗化ナトリウムの生成率との關係及び抽出時に於ける温度、水量、時間の弗化ナトリウムの生成率に及ぼす影響を明かにし更に弗化ナトリウムと全時に溶出する可溶性珪酸、中性及び酸性炭酸ソーダ等の量の遷移を明かにせり。

尚珪弗化ナトリウム中不純物として含有せらるゝ珪酸の含有量と弗化ナトリウムの生成率、珪酸の溶出量、中性及酸性炭酸ソーダの生成率等との關係をも

分
定
み

4
を
妥

量
一
ア
た

ソ
ウ
量
ハ
珪
に

、
溶
をも

究明し珪酸の混在は弗化ナトリウムの生成を阻害する事を明かにせり。

抽出せし弗化ナトリウム溶液よりクリオリットを生成せしめるためには弗化ナトリウムと同時に抽出せらるゝ少量の可溶性珪酸を除去するを要す。

弗化ナトリウム溶液は單に之を數時間放置すれば即ち液中の酸性炭酸ソーダの作用を受けて容易にその大部分の珪酸を遊離沈澱す。仍て此處に於て其大部分を除去し更に微量の残留珪酸は塩酸中和法に依りて殆ど完全に除去し得る事を明かにせり。

尚此精製法に依る時はアルミン酸ソーダ法に必要な酸性炭酸ソーダの量の増加を來たす利益を伴ふ事を認めたり。

次に精製せし弗化ナトリウム溶液よりアルミン酸ソーダ又は硫酸アルミニウムに依りてクリオリットを生成せしめるに當り弗化ナトリウムの濃度、アルミン酸ソーダ又は硫酸アルミニウムの濃度及び添加量、中性及び酸性炭酸ソーダの含有量、處理溫度、時間等のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響を組織的に探究し其間の關係を明かにし此等を綜合して其最良條件をも明示せり。

螢石を原料とする製造法は螢石を芒硝及び木炭にて處理し水にて抽出して直接弗化ナトリウムを造り而も結晶分別の容易ならざるにかんがみ空氣又は炭

酸瓦斯を吸込みて液を精製し之に硫酸アルミニウムを作用せしめて極めて容易にクリオリットを製造する新製造法を提示せり。此方法は G. Loeschmann 法と稍々類似せるも氏は螢石を硫酸カリ及び木炭にて處理し一度弗化カリを造り更に芒硝を作用せしめて弗化ナトリウムを生成せしめ結晶分別して水溶液となし之に硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを製造せり。

新製造法に於ては先づ弗化石灰の芒硝及び木炭に依る分解に於て夫々のモル比の変化による弗化ナトリウムの生成率の遷移を詳細に探究し、更に不純物として珪酸、炭酸石灰の含有せらるゝ場合の影響を究明し其間の關係を明かにせり。

更に弗化石灰の分解機構をも究明し處理中に生成せし硫化ソーダが弗化石灰の分解に重要な役目を遂行する事を實驗的にも闡明したり。

次に抽出時に於ける温度、水量、時間の弗化ナトリウムの生成率に及ぼす影響を究明し更に全時に抽出せらるゝ硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、芒硝等の量の遷移を詳細に究明し併せて此等ソーダ塩の生成機構にも論及せり。

而して此等を綜合して其最良條件をも明かにせり。尚弗化ナトリウムの硫化ソーダ、芒硝溶液に対する溶解度をも明かにせり。

螢石を原料とせる場合に於て螢石の粒子の大きさと組成との關係を明かにし更に粒子の大きさと弗化ナトリウムの生成率との關係を探究し40^{目数}/φ以下にて充分なる事を明示せり。

次に抽出弗化ナトリウム溶液よりクリオリットを生成せしめるためには溶液中の硫化ソーダの存在がクリオリットの生成を阻害する事を確認したるを以て此硫化ソーダの除去法を考究し空氣又は炭酸瓦斯を吹込みて簡単に除去する精製法を提示せり。

而して硫化ソーダが空氣又は炭酸瓦斯に依りて分解して亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ等に変化し硫黄をも遊離する機構をも論述せり。

更に此精製法に依りて微量の可溶性珪酸をも殆ど完全に遊離沈澱する事を明かにせり。

精製せし弗化ナトリウム溶液に硫酸アルミニウムを作用せしめてクリオリットを生成せしめるに當り硫化ソーダ、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、炭酸ソーダ、芒硝等の含有量、弗化ナトリウム溶液の濃度、硫酸アルミニウムの濃度及び添加量、處理溫度等のクリオリットの生成率並に組成に及ぼす影響を組織的に探究し其間の關係を闡明したり。且此等を綜合して其最良條件をも明示せり。

何れの製造法に依るもクリオリットを生成せしめる條件の適否によりて其生成率並に組成は著しく左

右せらるゝ事を認めたり。

而して不適當なる條件の下に生成せしクリオリットは其組成中アルミニウムの量増加し反対にナトリウム及び弗素の量減少せり。而して $x\text{NaF} \cdot y\text{AlF}_3$ の結合に於て x, y の数値の変化によりてモル比の異なる物質即ちクリオリット以外の物質の生成せるものなりや否やを探究し如何なる状況の下に生成せしものと雖も $x = 3, y = 1$ のモル比に結合す。換言すればクリオリット以外の物質の生成する事なく不適當なる條件の下に生成せしものは單にクリオリットに水酸化アルミニウムが混在する事を明かにせり。

更に合成したる所謂人造クリオリットと天然クリオリットとの差異を探究し人造クリオリットの組成正しきものは天然クリオリットに比し含有水分稍々異なるのみにして他に何等天然クリオリットと差異なき事を明かにせり。

尚 *Springel* 氏の識別法は組成正しき人造クリオリットには適用し得ざる事を指摘し、單に組成理論数より遠きもの即ちクリオリットに水酸化アルミニウムを含有するものに於てのみ適用し得る事を明かにせり。

又熱天秤に依りて加熱重量変化曲線を求め組成正しき人造クリオリットの劃く曲線は殆どよく天然クリオリットの其れと類似せる事を認め、人造クリオ

リツトの組成中アルミニウムの含有量増加しナトリウム及び弗素の量の減少せるものゝ劃く曲線は水酸化アルミニウムのみの曲線によく類似する事を認めたり。

而して組成正しき人造クリオリツトは天然クリオリツトの劃く曲線とよく類似せる事を觀察しても其成分の結合機構上何等の差異なき事を明かにし又アルミニウムの含有量多きものは水酸化アルミニウムの混在せるものなりと云ふ前説に対し更に明確なる類似的材料を提供し之を闡明したり。

更に加熱温度と人造クリオリツトの比重との關係を明かにし 650°C にて煅焼せし場合は其比重は天然クリオリツトの平均値とよく一致する事を明かにせり。

次にソーダ塩の回收並に副生する珪酸又は硫黄の利用にも論及せり。

之を要するに本研究に於てはクリオリツトの新製造法を提示し未だ嘗て試みられざる組織的実験に依りて弗化ナトリウムの生成率及びクリオリツトの生成率並に組成に及ぼす種々の影響を闡明し此等を綜合して其最良條件を明示せり。更に人造クリオリツトの性狀をも明かにせり。

偕て茲に此等試験成績より新製造法を見るに其收率には多少の差あるも何れも比較的操作用簡單にして

其間何等精緻なる作業なし、是實に工場作業中最も重要な因子なり。

斯くの如く本クリオリット製造法はソーダ塩の回收と副生する珪酸或は硫黄の利用と相俟つて合理的設備の下に作業せば更に経済的に容易に純度高きクリオリットを製造し得べし。

従つて本法は多量に副生する珪酸化ナトリウム及び豊富に産出する燐石の利用を得たる人造クリオリットの新製造法たるべし。

文 献

- (1) Bericht. eine mineralogische Reise in Grönland 1803-13, 1878
- (2) R. H. Carter — Ind. & Eng. chem., 1930, 8, 888-9
 Gmelin — Handbuch der anorg. chem., II, 665
 Deviele — Ann. chim. Phys., 1856, 46, 450
 Helmholtz — Z. anorg. chem., 1893, 2, 115
 Puschin & Baskoff — Z. anorg. chem., 1913, 81, 347
- (3) Julius Grünwaldt — Raw Materials of the Enamel Industry 80-94
- (4) Z. angew. chem., 1920, 33, 200
- (5) Journ. Am. Ceram. Soc., 1926, 9, 64
- (6)(7)(8) J. W. Mellor — Treatise on Inorg. & theoret. chemistry
- (9) Julius Grünwaldt — Raw Materials of the Enamel Industry 80-94
- (10) Ann. chem. Phys., 1884, 6, 3
- (11) Journ. Am. Ceram. Soc., 1927, 6, 409
- (12) Chem. Abst., 1923, 17, 3656 U.S. 1,464, 911. Aug. 14
- (13) Chem. Abst., 1922, 16, 4621 Fr. 488, 619 July. 26 1917
- (14)(15)(16) Gmelin — Handbuch der anorg. chem. 8, 21, 297
- (17) Z. angew. chem., 1906, 19, 183
- (18) G. Lunge — Technical Methods of chemical Analysis. III, 26-29
- (19) F. P. Treadwell — Lehrbuch der Analytischen chemie. II, 401
- (20) W. W. Scott — Standard method of chemical Analysis. 176
 Ott Ruff — Die Chemie des Fluors
 W. Kerstan — Die Untersuchung von Email mittels chemischen Analyse
 Ker. Rund., 1931, 9.

- (21) *Z. anal. chem.*, 1872, **11**, 199
- (22) *Compt. Rend.*, 1884, **98**, 1330
- (23) *Z. anal. chem.*, 1872, **11**, 199
- (24) *Z. ange. chem.*, 1906, **19**, 183
- (25) *Chem. Ztg.*, 1907, **31**, 794
- (26) *Journ. Am. Ceram. Soc.*, 1927, **6**, 409
- (27) J. W. Mellor - *Treatise on Inorg. & Theoret. chem.*, **3**, 690
- (28) *Z. Anorg. u. Allgem. chem.*, 1928, **170**, 225
- (29) *Chem. Ztg.*, 1882, **1**, 1010
- (30) - (40) J. W. Mellor - *Treatise on Inorg. & Theoret. chem.*, **II**, ²¹⁰⁻²⁶⁵ 517-518
- (41) - (43) Gmelin - *Handbuch der Anorganischen chemies.*, **II**, 249
- (44) Seidell - *Solubility of Inorg. & Org. Comp.*, **2**, 1424
- (45)(46) Conney, Hahn - *Dictionary of chemical Solubility in organic*. 850
- (47) T. S. Wheeler - *Physico chemical Methods* 398-402
- Rothmund - *Löslichkeit und Löslichkeitbeeinflussungs.*
- Ostward - *Physico chemische*, **3**, 260-6
- (48) *Glashütte* 1921, **51**, 276
- Journ. Soc. glass tech.*, 1922, **6**